This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

WIDENER LIBRARY
HX HCQ3 M

Sci 1285.52

Harvard College Library

FROM

Transferred from
Chemical Laboratory

~~TRANSFERRED TO~~
CABOT SCIENCE LIBRARY

SCIENCE CENTER LIBRARY

CHEMISCHES
CENTRAL-BLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

72. JAHRGANG (5. FOLGE. 5. JAHRGANG) 1901. II.
JULI BIS DEZEMBER.

UNTER MITWIRKUNG DER HERREN

DR. ALEXANDER IN LEIPZIG. — PROF. DR. G. BODLÄNDER IN BRAUNSCHWEIG. — DR. BÖTTGER IN LEIPZIG. — DR. BURIAN IN LEIPZIG. — ING.-CHEMIKER P. DAUGE IN RIGA. — DR. DÜSTERBEHN IN HEIDELBERG. — DR. ETZOLD IN LEIPZIG. — DR. FAHRENHORST IN BERLIN. — PROF. DR. E. FROMM IN FREIBURG I. B. — J. HAZARD IN LEIPZIG. — DR. HELLE IN LEIPZIG. — DR. HENLE IN HATTENHEIM. — DR. A. HESSE IN LEIPZIG. — HOFRAT O. LUTZ IN RIGA. — DR. MACH IN MARBURG. — DR. MAI IN BERLIN. — DR. F. MUHLERT IN ELBERFELD. — DR. B. PRAGER IN BERLIN. — PROF. DR. B. PROSKAUER IN BERLIN. — DR. RASSOW IN LEIPZIG. — DR. ROTH IN BRESLAU. — DR. O. RUFF IN BERLIN. — REG.-RAT DR. U. SACHSE IN BERLIN. — DR. V. SODEN IN LEIPZIG. — DR. R. STELZNER IN BERLIN. — DR. WOY IN BRESLAU.

REDIGIERT VON

PROF. DR. RUD. ARENDT.

MIT ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN, SYSTEMATISCHER INHALTS-ÜBERSICHT, AUTOREN-, SACH- UND PATENTREGISTER UND EINER ZEITTAFEL FÜR 1901. II.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BERLIN,
COMMISSIONS-VERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN.
1901.

Seitenzahlen der Hefte.

	Seite		Seite
Nr. 1—	1	Nr. 14—	801
„ 2—	81	„ 15—	841
„ 3—	157	„ 16—	877
„ 4—	253	„ 17—	905
„ 5—	329	„ 18—	965
„ 6—	385	„ 19—	1033
„ 7—	449	„ 20—	1109
„ 8—	521	„ 21—	1141
„ 9—	569	„ 22—	1193
„ 10—	609	„ 23—	1221
„ 11—	673	„ 24—	1245
„ 12—	717	„ 25—	1289
„ 13—	753	„ 26—	1325

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

31-130
5,28

Systematisches Register.

I. Apparate.

Bromierungsapp. (Hirsch) 1. — Skalenbeleuchtung für Analysenwagen (Jordis) 1. — Modifikation des Kipp'schen App. (Thiele) 2. — Fettextraktionsapp. (Jerwitz) 2. — Ein Erhitzungsapp. für elektrischen Strom (Sebelien) 2. — Gasbrenner (Stolle) 3. — Ein leicht zu konstruierendes Barometer (Russell) 253. — Kerosenlötrohr (Richardson) 253. - Tiegel für Kohlenstoffverbrennung (Shimer) 254. — Korrektionswert d. Quecksilbermeniskus (Winkler) 254. — Densimeter zur Best. d. Backwertes d. Mehle (Fleurent) 254. — Neuer Extraktionsapparat (Sinnhold) 255. — Neuer Schraubenquetschhahn (v. Heygendorf) 255. — Neue Bürettenform (Thiele) 255. — Thermoregulator u. Vorrichtung zur Erleichterung d. Filtrierens (Stock) 255. — Präzisionsthermometrie (Marchis) 256. — Die dauernden Änderungen d. Glases u. die Verschiebung des Nullpunktes bei Thermometern (Marchis) 256. — Thermostat (Young) 329. — Gaswaschflaschen nach Wetzel 329. — Mörser zur Natriumamalgambereitung nach Wetzel 329. — Kalibrierquecksilberpipette (Bell) 449. — Schutzmaske für chem. Arbeiten (Sertz) 450. — Elektrolytische Schleifwerkzeuge (Rieder) 450. — Ein neues Manometer (Rayleigh) 450. — Extraktionsapp. (Chatelan) 450. — Laboratoriumsapparate (Rupp) 521. — Automat. Filtrierapparat (Winklhöfer) 522. — Viskosimeter Engler-Ragosine (Ragosine) 528. — Physikal.-chem. Meſsapparat (Cushman) 609. — Gelenkbrenner (Kunz-Krause) 609. — Abänderung des Thermostaten von Laspeyres (Weinhold) 609. — Elektrischer Ofen (Tucker u. Moody) 610. — Neue Laboratoriumsapparate (Kaehler & Martini) 673. — Ofen zum Glühen d. Ndd. (Schaller) 673. — Vorlesungsexperimente mit d. elektr. Ofen (Boeck) 717. — Beschreibung einiger Apparate (Kossel) 717. — Verwendbarkeit der Schilfschläuche zur Dialyse (Philippson) 719. — Schwimmdoppelventil, um Quecksilber zu heben (Woringer) 719. — Zerkleinern v. Substanzen (Hempel) 719. — Neues Laboratoriumsbarometer (Woringer) 877. — Modifizierter Goochtiegel (Heräus) 877. — Automatischer Filterauswaschapparat (Pickel) 877. — Kleinere Laboratoriumsmitteilungen (Zöpfchen) 1245. — Ein kombinierter Extraktionsapp. (Janke) 1245. — Verbrennungsofen mit Benzinheizung (Barthel) 1245. — Chloroformextraktionsapp. für Fll. (Lentz) 1245. — Kontinuierlich wirkender Schwefelwasserstoffapp. (Koch) 1245. — Voltametrische Wage (Pfanhauser jr.) 1245. — Neuer Ofen mit Knallgasgebläse (Moissan) 1246. — Neues Azotometer (Oddo) 1247. — Automatischer Filtrierapparat (Schuyten) 1325.

II. Allgemeine und Physikalische Chemie.

Metallammoniakverbb. (Dawson und Mac Crae) 385. 386. 569. — Wechselseitiger Einfl. zweier katalytischer Rkk. (Coppadoro) 386. — Viskosität der flüssigen Körper (Butschinsky) 450. — Chem. Dissociation d. Kupfersulfats unter dem Einfl. v. W. u. Temperatur (Hensgen) 451. — Die Farbe der Ionen (Vaillant) 674. — Methode zur Erreichung d. absol. Nullpunkts (Martin) 720.

Absoluter Nullpunkt (Dewar) 720. — Atomgewichtsfrage (Erdmann) 721.

Gase.

Löslichkeit d. Gase in W. (Winkler) 4. — Löslichkeit v. Gasen in organ. Lösungsmitteln (Just) 81. — Elektromotor. Wirksamkeit d. elementaren Gase (Bose) 611; (Bose u. Kochan) 611. — Absorption d. Gase, besonders der Kohlensäure (Angström) 674. — Reinigung der Gase (de Visser) 1289. — Handhabung flüssiger Gase in zugeschmolzenen Röhren (Moissan) 1325.

Elektrizität.

Galvanische Elemente, durch Oxydation regenerierbar (Rosset) 4. — Periodische Erscheinungen bei d. Elektrolyse (Koelichen) 5. — Bildg. v. überchlorsauren Salzen durch Elektrolyse (Winteler) 5. — Elektrochem. Reduktion v. Ketonen (Elbs) 6. — Elektrolyt. Erscheinungen an d. Grenzfläche zweier Lösungsmittel (Riesenfeld) 6. — Diaphragmen (Le Blanc) 81. — Messungen d. elektromotorischen Kraft v. Konzentrationsketten (Lehfeldt) 82. — Das elektrochem. Verh. d. Nickelammonsulfats (Pfanhauser) 157. — Das elektrochem. Verh. d. Acetylens (Coehn) 157. — Gleichzeitige Abscheidung v. Eisen u. Nickel aus d. gemischten Lsgg. der Sulfate (Küster) 157. — Die elektromotorische Kraft der Metalle in Cyanidlsgg. (Christy) 158. 453. 613. 802. 1033. — Elektrische Leitfähigkeit in Gasen, die v. Kathodenstrahlen durchsetzt sind (Mac Lennan) 256. — Die elektromotorischen Kräfte d. Kontaktes u. die Theorie d. Ionen (Rothe) 256. — Demonstration v. Ionenbeweglichkeits- u. Überführungsmessungen (Steele) 257. — Das elektromotorische Verh. v. Stoffen mit mehreren Oxydationsstufen (Abel) 257. — Theorie d. Akkumulators (Abel) 247. — Eine neue Lsg. für d. Kupfervoltameter (Shepard) 451. — Elektrolyse geschmolzener Gase (Lorenz) 452. — Chlorknallgaskette (Müller) 452. — Darst. von osmotischen Membranen (Morse u. Horn) 452. — Normalelemente (Jaeger und Lindeck) 452. — Nachweis kleiner Mengen von Elektrolyten, deren Ionen verschieden rasch wandern (Oker-Blom) 453. — Elektrolyse (Frank) 454. — Elektrolyse geschmolzener Salze (Auerbach) 569. — Elektrolyt. Erscheinungen an d. Grenzfläche zweier Lösungsmittel (Nernst u. Riesenfeld) 569. — Elektrolyt. Kurzschlüsse in Flüssigkeitsketten (Sackur) 612. — Dissociationszustand starker Elektrolyte (Sackur) 612. — Wertbest. elektr. Kraft (Schmidt) 613. — Leitung v. Hertz'schen Wellen durch leitende Fll. (Nordmann) 674. — Polarisationskapazität des Platins (Schönherr) 674; (Warburg) 675. — Gleichgewichtszustände an Gaselektroden (Bose) 721. — Dielektrizitätskonstanten v. Körpern d. Pyridin- und Piperidinreihe (Ladenburg) 721. — Elektrolytische Reduktion d. Nitrite (Suler) 722. — Einfl. gleichioniger Zusätze auf d. elektromotorische Kraft v. Flüssigkeitsketten (Sackur) 722. — Sammler aus anderen Metallen als Blei (v. Laszczynski) 722. — Theorie d. Tropfelektrode (Bernstein) 723. — Elektrostriktion d. Ionen in organischen Lösungsmitteln (Carrara u. Levi) 801. — Streuung d. Stromlinien im Elektrolyten (Pfanhauser jr.) 1033. — Kathodische Polarisation u. Bildg. von Legierungen (Coehn) 1193. — Sekundäre Rkk. in d. Grove'schen Gaskette (Biron) 1193. — Elektrochemische Studien d. Doppelsalze (Kistiakowski) 1194.

Licht.

Aktive Amylderivv. (Guye) 6. — Die freie Bildungsenergie des W. und eine neue lichtempfindliche Elektrode (Bose) 82. — Chem. Lichtwrkgg. (Ciamician u. Silber) 82. 387. — Molekularrefraktion d. Chloralhydrats (Rudolphi) 158. — Tribolumineszenz (Tschugaeff) 257. — Unters. über d. Wachsen v. Krystallen verm. Photomikrographie (Richards und Archibald) 454. — Kontinuierlichkeit der Spektren (Decombe) 570. — Radiumsalze (Curie und Debierne) 570. — Polarisation von Mischungen (Beck) 675. — Der Diazotypprozeſs beim photographischen Druck (Green, Cross u. Bevan) 965. — Photo-

chem. Zers. d. Jodwasserstoffsäure (Pinnow) 965.

Wärme. Thermochemie.

Latente Verdampfungswärme organ. stickstoffhaltiger Verbb. (Kahlenberg) 387. — Ausdehnung v. Porzellan u. Glas (Holborn u. Grüneisen) 675. — Korrektion für Wärmeverluste (Richards) 723. — Thermochemie sehr verd. Lsgg. (v. Steinwehr) 724. — Thermochemie d. Legierungen v. Kupfer u. Zink (Baker) 1289.

Allgemeine Chemie.

Chemie d. extremen Temperaturen (Bredig) 8. — Best. d. hydrolytischen Dissociation (Farmer) 8. 388. — Frage über d. kritischen Zustand (Kanonnikow) 8. — Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in sauren Lsgg. (Ericson-Aurén) 9. — Berichtigung (Immerwahr) 9. — Best. v. Ionenbeweglichkeiten (Abegg) 9. — Physik. und chem. Veränderungen der Eisenoydsalze (Schaer) 9. — Geschwindigkeit chem. Rkk. (Duane) 10. — Unters. über wss. Lsgg. v. Doppelsalzen (Jones u. Caldwell) 11. — Beziehungen zwischen Atomgew., Atomvolum und Schmelzpunkt (Baylay) 11. — Kupferzinnlegierungen (Heycock u. Neville) 12. — Gewichtsänderungen bei chem. u. physik. Umsetzung (Heydweiller) 13. — Elektrolytchrom (Neumann) 82. — Gegenseitigkeit d. Löslichkeitsbeeinflussung (Rothmund) 83. — Best. der latenten Verdampfungswärme v. Pyridin, Acetonitril u. Benzonitril (Kahlenberg) 83. — Katalyse in konzentrierten Lsgg. (Crafts) 84. 159. — Theorie der kolloidalen Lsgg. (Donnan) 85. 454. — Einfl. von Rohrzucker auf die Leitfähigkeit v. Kaliumchlorid-, Chlorwasserstoff- und Kaliumhydroxydlsgg. (Martin u. Masson) 85. — Dampfdruck wss. Ammoniaklsgg. (Perman) 85. — Katalyse bei d. Rk. zwischen Wasserstoffperoxyd und Jodwasserstoff (Brode) 85. — Einfl. des Natriumsulfats auf d. Dampfdruck wss. Ammoniaklsgg. (Perman) 85. — Berechnungsweise des Dissociationsgrades starker Elektrolyte (Arrhenius) 86. — Passivierung. Passivität u. Aktivierung d. Eisens (Heathcote) 87. — Anorg. Fermente (Bredig u. Reinders) 87. — Phosphoroxychlorid als Lösungsmittel bei der Kryoskopie (Oddo) 159. 965. — Minimumsiedepunkt u. Dampfzus. (Ebersole) 159. — Neutralisation (Berthelot) 160. — Gültigkeit d. Massenwirkungsgesetzes bei starken Elektrolyten (v. Steinwehr) 160. — Bromierung aromatischer Körper (Bruner) 160. — Beziehungen zwischen Oberflächenspannung u. Löslichkeit (Hulett) 161. — Dissociationsgrad u. Dissociationsgleichgew. stark dissociierter Elektrolyte (Jahn) 162. — Gefrierpunkt wss. Lsgg. v. Nichtelektrolyten (Loomis) 162. — Einfl. v. SS. auf die Löslichkeit von Salzen mit gleichnamigem Ion (Enklaar) 258. — Einw. von normalen Salzen von Lsgg., welche HO-Ionen enthalten (Doyer van Cleff) 259. — Kapillaritätskonstanten organ. Fll. (Guye u. Baud) 259. — Chem. Gleichgew. (Berthelot) 260. 261. 288. — Polymerisation der organ. Fll. (Guye u. Baud) 260. — Grundanschauungen d. Chemie (Wald) 261. — Thermische Zentren d. Stabilität (Martin) 261. — Katalytische Rkk. I. Aluminiumchlorid (Ruff) 262. — Einw. v. Nichtelektrolyten bei Verseifung von Äthylacetat (Kullgren) 263. — Lähmung d. Platinkatalyse durch Gifte (Raudnitz) 263. — Theorie d. chem. Verb. (Martin) 385. — Übereinstimmung d. Methoden d. Strukturchemie mit d. symbolischen Invariantentheorie (Alexejew) 387. — Veränderung von Ferrisalzen (Schaer) 388. — Resorption einer Lsg. durch eine andere (Oker-Blom) 454. — Entfernung d. dissociierten Ionen (Pauli) 455. — Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in verdünnten Lösungen (Jahn) 455. — Elektrokapillare Wirk. nicht dissociierter Moleküle (Gouy) 571. — Absorption v. Wasserdampf durch chem. Substanzen (Busnikow) 571. — Chem. Vorgänge in d. System: Äther-Wasser-Chlorwasserstoff (Jüttner) 613. — Lähmung der Platinkatalyse (Bredig) 614, — Berechnung d. Verdünnungswärmen (Jüttner) 614. — Berichtigung (Jahn) 615. — Umkehrbare Reaktionen (Stull) 615. — Dampfspannung von Lösungen (Ponsot) 676. — Wert. d. Molekulargewichte bei der Siedetemperatur (de Forcrand) 676. — Der Temperaturkoeffizient der Suszeptibilität einiger Salzlösungen d. Eisengruppe (Mosler) 677. — Chemische Berechnungen (Richards) 724. — Isobare wss. Lsgg. (Groshans) 725. — Siedetemperatur v. organ. Fll. (Longinescu) 753. — Gesetz physiko-chem. Vorgänge (Lewis) 754. — Chem. Gleichgewichte (Boudouard) 754. — Dampfdrucke ternärer Gemische (Schreinemakers) 755. — Das periodische System u. d. Eigenschaften v. anorgan. Verbb. (Locke) 755. 1109. — Theorie d. elektrolytischen Dissociation (Kahlenberg) 757. — Verallgemeinerung von Clapeyron's Gleichung (Saurel) 758. — Phasenregel (Saurel) 758. — Stärke von organ. Säuren ohne Carboxylgruppen (Coffetti) 802. — Konst.

halbkomplexer Salze nach ihrer elektrolytischen Überführung (Rieger) 803. — Das spez. Volum als Bestimmungsmerkmal chem. Verbb. unter d. Metalllegierungen (Maey) 841. — Neue Best. der Dichte d. Kupfer-Zinn, Kupfer-Zink u. Zinn-Zinklegierungen (Maey) 841. — Zustandsgleichung u. Theorie d. cyklischen Bewegung (van der Waals) 841. — Reziproke Salzpaare (Meyerhofter) 842. — Polymolekulare chem. Umwandlung (Schükarew) 843. — Berechnung d. Verdampfungs- u. Schmelzungswärme einiger Elemente (de Forcrand) 965. — Merkwürdige Erscheinungen in d. Umgebung d. kritischen Punktes teilweise mischbarer Fll. (Friedländer) 966. — Nomenklatur der Ionen (Walker) 966. — Stellung d. Wasserstoffs im periodischen System (Martin) 966. — Theorie d. Lsgg. (Nernst) 967. — Physikalisch-chem. Studien an wss. Ammoniaklsgg. (Goldschmidt) 1033. 1199. — Unterss. v. komplexen Verb. (Bodländer) 1109. — Die Umkehrungspunkte der Lösungen (Colson) 1109. — Simultane Gleichgeww. (Wegscheider) 1111. — Best. des Molekulargewichts nach der Siedemethode (Oddo) 1194. — Thermodynamik der konzentrierten Lsgg. (Schükarew) 1195. — Geschwindigkeit der Einw. v. Brom auf Äthylalkohol (Bugarszky) 1195. — Reaktionsfähigkeit u. Temperatur (Rohland) 1196. — Dissociationsverhältnisse ternärer Elektrolyte (Drucker) 1196. — Minimalwert d. Totalwärme d. Verb. Q (de Forcrand) 1197. — Einfl. d. Wasserstoffionenkonzentration bei d. Einw. d. Halogenate auf d. Halogenide (Ditz u. Margosches) 1197. — Rkk. durch Radium (Berthelot) 1197. — Zustand gelöster Stoffe auf Grund v. Verteilungsverss. (Hantzsch u. Vogt) 1198. — Leitvermögen d. Chlor- u. Bromnitrobenzoësäure (Holleman u. de Bruyn) 1289. — Trijodide (Osaka) 1290. — Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper (Bruner und Tollocsko) 1290. — Substitutionsgeschwindigkeit eines Halogens durch Oxalkyl (Lulofs) 1290. — Neutralsalze (Arndt) 1291. — Einheit d. Atomgeww. (Richards) 1291. — Zerfall der Chlorsulfonsäure in Sulfurylchlorid u. Schwefelsäure (Ruff) 1291. — Tautomere Atomgruppen (Laar) 1292. — Auflösung von Metallen (Ericson-Aurén und Palmaer) 1293. — Isothermen für Mischungen v. Chlorwasserstoff u. Äthan (Gzn) 1291. — Zersetzungsgeschwindigkeit d. Ammoniumnitrits (Arndt) 1294. — Chem. Rkk. durch d. Stahlung d. Radiums (Becquerel) 1294. — Schmelzpunktsbest. (Schuyten) 1326. — Haloiddoppelsalze (Wells) 1326. — Dissociation von Säuren, Basen und Salzen (Jones u. Douglas) 1327.

Vorlesungsversuche.

Erhaltung d. Gew. (Salvadori) 388. — Umkehrung d. Flamme (Mameli u. Comella) 1200. — Dissociation von Ammoniumchlorid durch Wärme (Vitali) 1327.

III. Anorganische Chemie.

Krystallographie.

Krystallographische Best. (Dufet) 87. 177. Krystallographische Unterss. neuer chem. Verbb. (Tietze) 758. — Bildg. rechter u. linker Krystalle optisch aktiver Substanzen (Soret) 905. — Orientierung einer Anzahl einaxiger Krystalle (v. Lang) 968. – Krystallisation im magnetischen Felde (Meyer) 968.

Metalloide.

Sauerstoff.

Dichtigkeit d. Ozons (Ladenburg) 163. — Reaktionsmechanismus bei d. Oxydation mit gasförmigem Sauerstoff (Manchot u. Herzog) 330. — Sauerstoffaktivierung durch Eisenoxydul (Manchot) 331. — Umsetzung zwischen Ozon u. Jodkaliumlsgg. (Garzarolli-Thurnlackh) 1141. — Bildg. d. Ozons (Chassy) 1328.

Schwefel.

Ventilierter Schwefel (Wacker) 13. — Zers. von Disulfitderivv. (Freundler und Bunel) 88. — Einw. v. wasserfreier Schwefelsäure auf trocknes Kaliumpersulfat (Bach) 88. — Hydrat d. Sulfurylchlorids (Carrara) 331. — Nitrilosulfate (Divers und Haga) 389. 572. — Ammonium- u. andere Imidosulfite (Divers u. Ogawa) 389. 572. — Bildg. des blauen Schwefels von Wöhler (Orlow) 522. — Bildung des grünen Schwefels (Orlow) 522. — Dissociation d. Schwefelmoleküle S_8 (Biltz) 878. — Schwefelsäureanhydrid

u. Dischwefelsäureanhydrid (Oddo) 969. 1295. — Molekelgröße u. Gasdichte des Schwefels (Biltz und Preuner) 1034. — Bildg. d. Dithionsäure (Meyer) 1328.

Selen.

Kaliumperselenat (Dennis u. Brown) 263. — Isomorphismus v. Selenaten u. Telluraten (Norris u. Kingman) 1111.

Tellur.

Tellur (Gutbier) 389. — Tellursäure und Allotellursäure (Mylius) 456. — Verbb. d. Tellursäure mit Jodaten, Phosphaten u. Arsenaten (Weinland u. Prause) 572. — Krystallform d. Tellursäure (Brunck) 905. — Das reine Tellur u. sein Atomgewicht (Köthner) 1329.

Chlor.

Zers. der Chlorate (Sodeau) 168. 390. — Oxyde d. Chlors (Reychler) 390. — Chlor u. Ammoniak (Noyer u. Lyon) 615.

Jod.

Jodmonochloride (Oddo) 616. 969. — Jodtrichlorid (Oddo) 905.

Stickstoff.

Fl. Luft als Hilfsmittel bei chem. Arbeiten (Ruff) 391. — Synthet. Bildung v. Ammoniak (Baur) 457. — Ammoniumfrage in wässr. Lösung (Bredig) 458. — Jodwasserstoffsaures Hydroxylamin (Wolffenstein u. Groll) 523. — Stickstoffsäuren (Angeli) 1295. — Reduktion d. Salpetersäure durch Stickoxyd (Saposchnikow) 1330.

Argon.

Trennung d. schwerflücht. Gase d. Atmosphäre (Liveing u. Dewar) 677. — Argon u. seine Begleiter (Ramsay u. Travers) 1221.

Phosphor.

Elektrolyt. Darst. d. Phosphors (Machalske) 164. — Neutralisation d. Phosphorsäure (Berthelot) 164. — Darst. v. Phosphoroxydul (Besson) 263. — Studien über d. Phosphorsäure (Montemartini u. Egidi) 391. — Darst. von Phosphoroxychlorid (Ullmann u. Fornaro) 458. — Allotropie d. Phosphors (Wegscheider u. Kaufler) 1034. — Die neueren Arbeiten v. Fittica (Schuyten) 1034. — Metaphosphate (Wiesler) 1141. — Nichtexistenz d. Phosphorsuboxyds (Burgess und Chapman) 1295.

Arsen.

Acidimetrie der arsenigen Säuren (Astruc u. Tarbouriech) 391. — Darst. v. Sulfoxyarseniaten (Mac Lauchlan) 458.

Antimon.

Antimonwasserstoff (Stock u. Doht) 523. — Atomgew. v. Antimon (Friend, Chausen und Smith) 616. — Ein 4-wertiges Salz d. Antimons (Wells u. Metzger) 905. — Doppelsalze d. Antimonpentachlorids (Weinland u. Schlegelmilch) 906. — Reindarst. d. Antimonwasserstoffs (Olszewski) 1295.

Kohlenstoff.

Zers. von CO_2 durch elektrolytische Entladungen (Collie) 391. 573. — Kohlenoxysulfid (Hempel) 759.

Bor.

Metallboride (Tucker und Moody) 14. — Zus. d. käuflichen amorphen Bors (Orlow) 14. — Borhydride (Ramsay u. Hatfield) 164. — Das Borimid $B_2(NH)_3$ (Stock u. Blix) 1035. — Oxydation v. Bor zu Siliciumdioxyd u. Reduktion von Borsäure zu Kieselsäure (Fittica) 1142. — Oxydation v. Bor u. Reduktion v. Borsäure zu Siliciumverbb. (Fittica) 1296. — Vermeintliche Gewinnung v. Siliciumdioxyd aus Bor und Kieselsäure aus Bor durch Fittica (Councler) 1296.

Kiesel.

Darst. d. Metakieselsäure (Bulzureanu) 759.

Wasserstoff.

Wasserstoffsuperoxyd als Säure (Bredig) 14. — Best. d. Siedepunkts d. fl. Wasserstoffs (Dewar) 393. — Diffusion von Wasserstoff durch Palladium (Winkelmann) 678. — Die Alkalisalze d. Hydroperoxyds in wss. Lsg. (Calvert) 1142. — Molekularverbb. des Wasserstoffsuperoxyds mit Salzen (Tanatar) 1143. — Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd auf Silberoxyd (Berthelot) 1144.

Metalle.

Allgemeines.

Zellenstruktur einiger Metalle (Cartaud) 88. Einw. eines Metallhydrats auf Lsgg. d. Salze anderer Metalle (Recoura) 165. — Einw. eines Metalloxyds oder -hydrats auf Lsgg. von Salzen anderer Metalle (Sabatier) 264. — Basische Salze mit mehreren Metallbasen (André) 264. — Krystalline Struktur d. Metalle (Erving u. Rosenhain) 759. — Einw. d. Natriumthiosulfats auf Metallsalze (Faktor) 878. — Einw. v. Hydroperoxyd (Nabl) 1036.

— Einw. v. Ammoniak auf Metalle bei hoher Temperatur (Beilby u. Henderson 1297.

Kalium.

Therm. Unters. von festem Kali (de Forcrand) 459.

Natrium.

Feste Natronhydrate (de Forcrand) 578. — Zers. v. Natriumnitrat durch Schwefelsäure (Volney) 616.

Ammonium.

Existenz des Ammoniums (Ruff) 906. — Braunfärbung des Schwefelammoniums in Ggw. eines Nickelsalzes (Antony u. Magri) 1144. — Zers. v. Calcium- und Lithiumammonium durch Ammoniumchlorid (Moissan) 1297. — Elektrolyse d. Ammoniumchlorids in fl. Ammoniak 1297. — Einw. v. d. Ammoniummetallverbb. auf Schwefelwasserstoff (Moissan) 1331.

Thallium.

Thalliumchlorobromide (Thomas) 165. — Mischkrystalle v. Kaliumnitrat u. Thalliumnitrat (Van Eyk) 165. — Chlorbromide d. Thalliums vom Typus Tl_4X_6 (Thomas) 1297.

Cäsium.

Cäsiumantimonfluoride (Wells u. Metzger) 166. — Cäsium (Chabrié) 617. — Cäsiumtelluriumfluorid (Wells u. Willis) 843. — Doppelchloride v. Cäsium u. Thorium (Wells u. Willis) 844. — Doppelnitrate (Wells u. Beardsley) 907. — Die sauren Nitrate (Wells u. Metzger) 907. — Reinigung v. Cäsiummaterial (Wells) 907. — Cäsiumperjodat und -jodatperjodat (Wells) 908.

Lithium.

Ein krystallisiertes Lithiumsilikat (Friedel) 88.

Calcium.

Krystallinischer Kalk (Jaubert) 459.

Barium.

Bariumnitrit (Arndt) 166. — Bariumoxalate (Groschuff) 1144.

Magnesium.

Magnesiumaluminat (Dufau) 392.

Aluminium.

Legierungen d. Aluminiums u. Magnesiums (Boudouard) 89. — Legierungen d. Aluminiums (Guillet) 89. 617. — Vermeintliche Änderung der Eigenschaften des Aluminiums (Spica) 167. 760. — Krystallinische, metallische Verbb. d. Aluminiums (Brunck) 908. — Verb. der $AlBr_3$ mit Brom u. Schwefelkohlenstoff (Plotnikow) 1221. — Reduktion v. Thonerden durch Calciumcarbid (Tucher u. Moody) 1221. — Einw. d. Aluminiums auf Salzlsgg. und geschmolzene Salze (Formenti u. Levi) 1298.

Cer und seltene Metalle.

Salze der seltenen Erden (Kraus) 15. — Doppelnitrate d. vierwertigen Ceriums u. Thoriums (Meyer u. Jacoby) 167. — Chemie d. Thoriums (Drossbach) 264. — Europium (Demarçay) 265. — Ceroxyd (Sterba) 578. 618. — Bemerkungen zu d. Abhandlung v. Stevens: Über das Metathorium (Wyrouboff) 574. — Neodymchlorid (Matignon) 618. — Lumineszenzspektren d. seltenen Erden (Baur u. Marc) 878. — Neues Element (Baskerville) 1145.

Chrom.

Hydrate des Chromchlorids (Werner und Gubser) 168. — Elektrolytisches Chrom (Férée) 169. — Chromnitrid (Férée) 169. — Ein neues Chromoxyd CrO (Férée) 170. — Ein neues Hydrat d. neutralen Natriumchromats (Salkowski) 170. — Ein neues Sesquioxydhydrat d. Chroms (Férée) 170. — Existenz d. Trichlorotriaquochroms (Pfeiffer) 908. — Das elektrische Verh. d. Chroms bei d. Auflösung in Säuren (Brauer) 969. — Die „roten" Alkalichromoxalate (Rosenheim u. Cohn) 1298. — Allotrope Modifikationen v. anorg. Verbb. (Herz) 1298.

Eisen.

Eisensilicide (Lebeau) 16. — Einfl. des Sonnenlichtes auf Lsgg. v. rotem Blutlaugensalz in W. (Matuschek) 171. — Darst. v. Eisenoxydul (Férée) 171. — Elektrochem. Bildung eisensaurer Alkalisalze (Pick) 265. — Ferritlösungen (Haber) 265. — Kathodischer Angriff d. Eisens in Ammonnitratlsg. u. ein neues Eisenoxyduloxyd (Kaufmann) 266. — Einfl. d. Sonnenlichtes auf Lsgg. von gelbem Blutlaugensalz in W. (Matuschek) 332. — Intensität d. Lichteinw. auf wss. Lsgg. v. rotem u. gelbem Blutlaugensalz (Matuschek) 392. — Einw. von Schwefeldioxyd auf die wss. Lsg. von rotem Blutlaugensalz (Matuschek) 392. 393. — Umwandlung des Kleingefüges bei Eisen u. Kupfer (Heyn) 760. —

Superoxyde des Eisens u. katalytische Wrkg. d. Eisensalze (Manchot u. Wilhelms) 909. — Gewinnung v. Ferrosilicium mittels Elektrizität (Gin) 1037. — Reduktion v. Kupfer durch Lsgg. von Ferrosalzen (Biddle) 1112. — Eisenoxyd u. seine Hydrate (Ruff) 1146. — Passives Eisen (Finkelstein) 1331.

Zink.

Einw. von Ammoniak u. Kalihydrat auf Zinksalzlsgg. (Kurilow) 1222.

Mangan.

Manganverbb. (Christensen) 171. — Manganphosphate (Auger) 393. — Löslichkeit von Manganosulfat (Richards und Fraprie) 459. — Mangansaures u. manganigsaures Barium (Kassner u. Keller) 879.

Kobalt.

Neues Kobaltsilicid (Lebeau) 16. — Kobaltsulfid (Herz) 172. — Stereoisomere Kobaltverbb. (Werner) 172. — Stereoisomere Dinitritodiäthylendiaminkobaltsalze (Werner u. Humphrey) 173. — 1,6-Chloronitritodiäthylendiaminkobaltsalze (Werner) 174. — 1,2-Chloronitritodiäthylendiaminkobaltverbb. (Werner und Gerb) 174. — Kobalt- u. Nickeljodat (Meusser) 459. — Konst. anorg. Verbb. (Werner u. Herty) 844. — Krystallographische Untersuch. einiger Luteokobaltiaksalze (Klobb) 970. — Krystallographische Unters. d. Perchlorate d. Luteokobaltiamins v. Alvisi (Millosevich) 1146. — Perchlorate d. Luteokobaltiamins (Alvisi) 1146.

Nickel.

Nickelcyanürammoniak (Bernoulli u. Grether) 16.

Uran.

Elektrolyse des Urannitrats (Öchsner de Coninck u. Camo) 175. — Uraniumamalgam und pyrophorisches Uranium (Férée) 175. — Das salpetersaure Uranyl (Janda) 266. — Verh. des Urans bei niedrigen Temperaturen 524. — Uranylsulfat (Öchsner de Coninck) 678. 1038. — Uranylchlorid u. W. (Mylius u. Dietz) 970. — Uranverbb. (Aloy) 1299.

Indium.

Zum Studium d. Indiums (Chabrié u. Rengade) 90. — Indium (Renz) 971.

Blei.

Bleisuboxyd (Tanatar) 16. — Die Sulfohaloide d. Bleies (Lenher) 880. — Flüchtigkeit d. Bleioxyds (Stoermer) 972. — Radioaktives Blei (Hofmann u. Strauss) 1038.

Quecksilber.

Einw. v. Quecksilberoxyd auf wss. Lsgg. v. Metallsalzen 90. 266. 845. — Merkuronitrit (Ray) 90. — Quecksilberanitimonjodid (Granger) 175. — Doppelsalze d. Quecksilberjodids mit Nickel- u. Kobaltjodid (Dobrosserdow) 332. — Modifikationen d. Quecksilberjodids (Dobrosserdow) 574. — Doppelsalze d. Quecksilberjodids mit anderen Metalljodiden (Dobrosserdow) 574. — Einw. v. Wasserstoff auf Quecksilbersulfid (Pélabon) 844. — Alkalidoppelnitrite des Quecksilbers u. Zinks (Rosenheim u. Oppenheim) 1039. — Quecksilberoxychlorid (Tarugi) 1147. — Identität d. roten u. gelben Quecksilberoxyds (Koster u. Stork) 1299.

Silber.

Reduktion v. Silberchlorid durch Wasserstoff (Jouniaux) 91; (Berthelot) 91. — Einw. d. Sonnenlichtes auf Silberchlorid (Jouniaux) 267. — Einw. v. Ag auf Br (Jouniaux) 574. — Basische Energie d. Siberoxyds in Lsg. (Levi) 761. — Einw. d. Hydroperoxyds auf Silberoxyd (Baeyer u. Villiger) 1040. — Einw. v. Brom auf metallisches Silber im Lichte und im Dunkeln (v. Cordier) 1040. — Löslichkeit d. Bromsilbers u. Jodsilbers im W. (Kohlrausch u. Dolezalek) 1299. — Silbersubhaloide (Emszt) 1300. — Silberperoxynitrat (Tanatar) 1300. — Löslichkeitsverhältnisse d. Silbersulfats u. des Merkurosulfats (Drucker) 1300.

Kupfer.

Krystallisation v. Kupfersulfat (Hopkins) 17. — Das spez. Gew. d. Kupferjodürs (Spring) 18. — Löslichkeit d. Mischungen v. Kupfersulfat u. Natriumsulfat (Massol u. Maldès) 575. — Einw. v. Cuprihydrat auf Salzlsg. (Mailhe) 575. — Gemeinschaftliche Einw. v. Kohlensäure u. Alkalisalzen auf Kupferoxyd (Kühling) 972. — Kupferchlorür (Gröger) 1041. — Oxydationswirkung d. Kupfersalze (Schaer) 1222. — Mischkrystalle v. Kupfer- und Zinksulfaten (Foote) 1332.

Wismut.

Isomorphie zwischen d. Salzen d. Wismuts u. d. seltenen Erden (Bodman) 18. — Wismutsuboxyd (Tanatar) 331. — Thermomagnet. u. thermoelektr. Verh. des krystallisierten Wismuts (Lownds) 678.

— Doppelsalze d. Wismutrhodanids mit Rhodankalium (Vanino u. Hausser) 1147. — Einw. v. Mannit auf Wismutnitrat (Vanino u. Hauser) 1148.

Kadmium.

Kadmiumquadrantoxyd (Tanatar) 332.

Zinn.

Einw. von KOH u. NaOH auf Zinnsulfür (Perkin) 175. — Stonnosalzlsg. (Young) 619. — Verh. salzsaurer Metazinnsäurelsg. gegenüber Schwefelwasserstoff (Jörgensen) 1041.

Molybdän.

Einw. von Molybdaten etc. auf die spez. Drehung v. Malaten (Itzig) 461. — Oxyde, Sulfide u. Jodide d. Molybdäns (Guichard) 620. — Phosphormolybdänverbb. (Mawrow) 1042. — Silikomolybdate (Asch) 1301.

Wolfram.

Best. d. spez. Wärme v. Wolfram u. Molybdän (Defacqz u. Guichard) 761.

Titan.

Rhodanide d. vierwertigen Titans (Rosenheim u. Cohn) 1112.

Vanad.

Das Spektrum d. Vanadins (Lockyer u. Baxandall) 18. — Fluorvanadinverbb. (Melikoff u. Kasanezky) 1148.

Niob.

Niobit (Moissan) 898.

Gold.

Goldwäschereien in d. Máramaros (Schmidt) 910. — Goldhaloide (Lengfeld) 1112.

Platin.

Bildg. v. Platintetrachlorid (Mallet) 19. — Verarbeitung v. Platinrückständen (Berthold) 176. — Katalyse d. Knallgases durch kolloidales Platin (Ernst) 176.

Palladium.

Iridium.

Osmium.

Nitrilpentachloroosmiumsaure Salze und Konst. der Osmiamsäure (Werner und Dinklage) 973.

Legierungen.

Dichte d. Legierungen (Van Aubel 19. — Legierungen v. Gold u. Silber etc. aus ägyptischen Gräbern (Berthelot) 177. — Kupfer-Aluminiumlegierungen (Guillet) 1223.

IV. Organische Chemie.

Allgemeines.

Addition v. Wasserstoff u. anderen einfachen Molekülen an ungesättigte Verbb. (Erlenmeyer jr.) 19. — Das Benzolproblem vom stereochem. Standpunkte aus (Erlenmeyer jr.) 20. — Intramolekulare Umlagerungen u. ihre Erklärung durch d. intramolekulare Bewegungsfähigkeit d. mehrwertigen Elemente (Erlenmeyer jr.) 21. — Die dichtere Aneinanderlagerung d. mehrwertigen Atome bei konjugierten Systemen benachbarter Doppelbindungen (Erlenmeyer jr.) 21.

Krystallographie.

Krystallform einiger Camphersäurederivv. (Pope) 23. — Krystallform d. Salze d. Methantrisulfonsäure (Pope) 23. — Krystallform d. Jodoforms (Pope) 23. — Krystallographische Unterss. neuer organ. Verbb. (Tietze) 762. — Krystallform d. Dibenzolsulfonbenzilamids (Vernadsky) 910. — Optische Eigenschaften einiger Substanzen (Brun) 910. — Krystallform d. Dextrocamphersäureacetonverb. (Duplitsky) 910.

I. Aliphatische Verbindungen.

Allgemeines.

Methylcyanid als ein katalytisches Reagens (Michael) 24. — Neue Synthesen mit Molekülen, welche die Methylengruppe verbunden mit negativen Radikalen, enthalten (Haller) 267. — Die basischen Eigenschaften d. Sauerstoffs (Baeyer u. Villiger) 973. 1249. — Pyrogenetische

Kontaktrkk. organ. Verbb. (Ipatjew) 1247.

Kohlenwasserstoffe.

Direkte Verb. v. Kohlenstoff u. Wasserstoff (Bone u. Jerdan) 394. 576. — Zers. v. KW-stoffen bei hohen Temperaturen (Bone u. Jerdan) 394.

Hexylbromid (Mouneyrat) 25. — Vork. v. Paraffinen in d. Tabakblättern (Thorpe u. Holmes) 395. 576. — Therm. Eigensch. d. Isopentans (Rose-Innes u. Young) 576. — Vork. v. Paraffinen im Tabaksblatt (Kissling) 679. — Fluorbromderivv. mit C_2 (Swarts) 804. — Pyrogene Rkk. u. Synthesen mittels d. elektrischen Stromes (Löb) 1042.

Darst. von Äthylen (Newth) 177. 395. — Äthylenderivv. (Henry) 268. — Äthylenäthyl- u. Äthylenacetylderivv. (Henry) 269. — Einw. v. Salpetersäure auf Propylen (Demjanow) 388. — Kryoskopische Verss. mit Methylenjodid (Garelli und Bassani) 393. — Einw. verschiedener Metalle auf Äthylen u. Acetylen (Sabatier u. Senderens) 395. — Isomere Isobutylenchlorhydrine (Michel) 679. — Polymerisation d. Diisopropenyls (Kondakow) 680. — Erzeugung v. Äthylen aus unorgan. Quellen (Tucker u. Moody) 1200. — Struktur d. Isobutylenchlorhydrins (Krassusky) 1249.

Kondensation d. Acetylen-KW-stoffe mit Formaldehyd (Moureu u. Desmots) 25. — Einw. d. Salpetersäure auf Acetylen (Testoni u. Mascarelli) 177. — Einw. v. Acetylen auf Kupferchlorür (Chavastelon) 178. — Löslichkeit v. Acetylen u. Äthylen (Tucker u. Moody) 880. — Jodacetylen (Peratoner u. Spallino) 976. — Dissociation u. Brennungsvermögen v. Acetylen, Äthylen u. Methan (Mixter) 1250.

Alkohole.

Einw. v. $AlCl_3$ auf Alkohole d. Fettreihe (Perrier u. Pouget) 25. — Alkohole u. Calciumcarbide (Lefebvre) 26. — Oxydation d. primären Alkohole (Trillat) 26. — Kontaktwrkg. auf sekundäre u. tertiäre Alkohole (Trillat) 178. — Einw. v. Zinkmethyl auf Alkohole (Tolkatschew) 1200. — Dissociationsvorgänge bei d. einatomigen Alkoholen, Äthern und Salzen (Nef) 1250.

Unterss. über Chlor- u. Brommethylalkohol (Litterscheid) 26. — Molekularverb. v. Methyljodid mit Methylalkohol (Meunier) 179.

Kochpunktkurve für Mischungen v. Alkohol u. Wasser (Noyes u. Warfeld) 621.

Synthese d. normalen Butylalkohols (Guerbet 621. — Allylmethylisopropylcarbinol (Wagner jr.) 1042. — Neue Derivv. v. sekundärem Butylalkohol (Norris u. Green) 1118.

Erklärung (Walther) 179.

Kondensationen höherer Alkohole: Tricaprylalkohol (Markownikoff u. Zouboff) 1149. — Synthese d. Dimethylpentadecylcarbinols (Ipatjew u. Grave) 1201.

Oxydation d. Propylglykols (Kling) 576. — Trimethyltriose (Harries u. Pappos) 976. — Oxydation v. Propylglykol durch Oxydationsfermente (Kling) 1256.

Isomerisation d. Pinakons (Delacre) 1382.

Einw. v. Schwefelsäure auf d. Glykol aus Isobutyr- und Isovaleraldehyd (Loewy u. Winterstein) 524.

Veresterung d. Glycerins (Boettinger) 910. — Glycerinphosphorige Säure u. Glycerinphosphite (Lumière u. Perrin) 1149.

Monosalicylsäureglycerinester (Täuber) 179. — Zus. d. Kakaobutter (Klimont) 977. — Ester d. Cholesterins u. Phytosterins (Bömer u. Winter) 1043.

Aktive Erythrite (Maquenne u. Bertrand) 179. 622. 1256. — Racemischer Erythrit (Maquenne u. Bertrand) 269. 622. — Nitroderivv. d. Pentaerythrits (Vignon u. Gerin) 1114.

Nitroderivv. des Arabits und Rhamnits (Vignon u. Gerin) 1150.

Äther und Mineralsäureester.

Einw. d. Säurechloride auf Äther (Freundler) 27. — Ätherifikation durch unorgan. Salze (Oddo) 180. — Imidodithiokohlensäureäther (Delépine) 180. — Gemische v. Salzsäure u. Methyläther (Kuenen) 183. — Einw. von Benzoylchlorid auf Äthyläther (Wedekind u. Häusermann) 395.

Darst. v. Dimethylsulfat (Blackler) 269. — Dissociationsvorgänge bei d. Alkyläthern d. Salpetersäure, d. Schwefelsäure u. d. Halogenwasserstoffsäuren (Nef) 805.

Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen der Alkyle.

Verbb. v. Methylsulfid mit Metallhaloiden (Phillips) 183. — Das sogen. Sulfimid (Hantzsch u. Holl) 1150.

Stickstoffverbindungen der Alkyle.

Cyklische Isonitrile u. Nitrile (Sabanejew u. Prosin) 27. 880. — Reduzierende Eigenschaften gewisser Salpetersäureäther (Vignon u. Gerin) 1044. — Einw. von Nitrosylchlorid u. Nitrosate (Ipatjew u. Ssolonina) 1201.

Isopropanolamin $H_3C \cdot CH(OH) \cdot CH_2(NH_2)$ (Peeters) 269. — Alkoholbasen (Matthes) 388. — Verbb. d. Haloidsalze d. Lithi-

ums mit Ammoniak u. den Aminen (Bonnefoi) 396. — Einw. v. NH_3 auf d. Chlorhydrate v. Fettaminen (Bidet) 577. — Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd auf Fettamine (Mamlock u. Wolffenstein) 881. — Synthese v. Oxazolidinen (Knorr u. Matthes) 1256. — Dimethyläthanolamin (Knorr u. Matthes) 1256. — Bromallylamin (Rudzick) 1257. — Verbb. aus d. Äthyleniminreihe (Marckwald u. Frobenius) 1257.
Das Propylpseudonitrol u. das symm. Tetramethyldinitroazoxymethan (Schöfer) 269.

P-, As-, Sb- etc. Verbindungen der Alkyle und Metallorganische.

Alkylammoniumamalgame (Crotogino) 29. — Molybdänsemipentoxyd(Nordenskjöld) 184. — Gemischte Organomagnesiumverbb. u. ihre Anwendung z. Synthese v. Säuren etc. (Grignard) 622.

Aldehyde.

Einw. v. Haloidalkylen auf Aldoxime u. Ketoxime (Dunstan u. Goulding) 184. — Vermutete Existenz zweier isomerer Triäthyloxamine (Dunstan u. Goulding) 185. — Einw. verschiedener Alkohole auf Acetale einwertiger Alkohole (Delépine) 185. — Einw. v. Säurechloriden auf Aldehyde (Descudé) 269. — Einw. v. Bariumhydroxyd u. v. Natrium auf Aldehyde (Lederer) 762. — Kondensationsprodd. d. Isovaleraldehyds (Rosinger) 763.
Einw. v. SS. auf Methanal (Henry) 396. — Einw. v. HCl-Gas auf d. wss. Lsg. v. Formaldehyd (Coops) 1258.
Amidoacetale u. Amidoaldehyde (Wohl) 270. — Acetale (Delépine) 396. 577. — Molekulargew. d. Chloralhydrats beim Siedepunkt (de Forcrand) 882.
Succindialdehyd (Harries) 186. — Halbaldehyd d. β-Methyladipinsäure (Harries u. Schauwecker) 187. — Kondensation v. Propion- u. Formaldehyd (Koch u. Zerner) 525. — Kondensation v. α-Oxyisobutyraldehyd mit Acetaldehyd (Roesler) 763. — Brommalondialdehyd (Lespieau) 1044.
Synthese v. Acetylenaldehyden (Moureu u. Delange) 461.

Ketone.

Einw. v. Diazobenzol auf aliphatische Aldehyde u. Ketone (Bamberger u. Müller) 977.
Kondensation v. Acetonylaceton mit Hydrazinhydrat (Gray) 188. — Acetonylaceton (Gray) 188. — Einw. v. unterphosphoriger Säure auf Aceton (Marie) 526. — Einw. v. Formaldehyd auf Acetonylaceton (Knorr u. Rabe) 1259.
Überführung v. α-β-ungesättigten Ketonen in α-Diketone (Pauly u. v. Berg) 396.
Symmetrische o-Diketone der Fettreihe (Ponzio) 334. — Einw. d. Salpetersäure auf sekundäre Alkohole (Ponzio) 334.
Einw. v. Schwefelwasserstoff auf Acetylaceton (Leteur) 397.
Triketopentan (Sachs u. Barschall) 1044.

Säuren.

Einw. v. Zinkäthyl auf Anhydride organ. Säuren, Oxyde u. Laktone (Granichstädten u. Werner) 188. — Trockne Destillation fettsaurer Salze (Dilthey) 397. — Darst. v. Chloriden d. organ. Säuren (Meyer) 527.
Nitroessigäther (Wahl) 1259. — Rkk. der Trichloressigsäure (Clermont) 1333.
Geometrisch isomere Abkömmlinge d. Formylpropionsäureesters (Wislicenus und Wolff) 335.
Gewinnung v. Säureanhydriden mit Hilfe v. tertiären Aminen (Wedekind) 399. — Ein Kondensationsprod. d. Buttersäure (Albo) 1151.
Gewinnung v. Myristinsäure aus d. Samen d. Virola venezuelensis Warb. (Thoms u. Mannich) 189. — Hydrobromide d. Undecylensäure (Walker u. Lumsden) 1045. — n-Dekandicarbonsäure (Walker u. Lumsden) 1046.
Konst. d. α- u. β-Nitrodimethylakrylsäureester (Bouveault u. Wahl) 845. — Einw. von rauchender Salpetersäure auf Dimethylakrylsäureäthylester (Bouveault u. Wahl) 845. — Einw. v. rauchender Salpetersäure auf substituierte Akrylsäuren (Wahl) 845. — Einw. v. Reduktionsmitteln auf Nitrodimethylakrylsäureäthylester (Bouveault u. Wahl) 1259.
Einw. v. Phosphoroxychlorid auf Amidocrotonsäureester (Michaelis u. v. Arend) 462.
Sorbinsäure (Doebner u. Wolff) 462.
Einw. v. Jod auf d. Silbersalze v. Oxysäuren (Herzog u. Leiser) 189.
Einw. v. Natrium auf d. Ester organischer Säuren (Reformatski) 29. — Synthese der α-Methyl-β-äthyläthylenmilchsäure (Astachow u. Reformatski) 30. — Synthese u. Eigenschaften d. α-Isopropyl-β-isobutyläthylenmilchsäure(Protopopow u. Reformatski) 30.
Das geschwefelte Dibutolakton (Weigert) 1151.
Uranooxalsäure (Kohlschütter u. Rossi) 190. — Bildg. v. Kohlenstoff bei d. Elektrolyse v. Ammoniumoxalatlsgg. (Verwer) 910. — Oxalouranoverbb. (Kohlschütter) 1260.

Verh. d. Alkylenoxyde zu Malonester u. Acetessigester (Traube u. Lehmann) 399. — Verh. v. tertiären Basen gegen Brommalonsäuremethylester (Wedekind) 400. — Einw. v. Natrium u. Hydroxylamin auf d. Phenylhydrazon d. Cyanessigesters u. Synthese d. Cyanoxalessigesters (Bertini) 625.

Optisch-aktive Dimethoxybernsteinsäure (Purdie u. Irvine) 191. 401. — Einfl. v. Lösungsmitteln auf optische Drehung d. Dimethoxybernsteinsäure u. Weinsäureester (Purdie u. Barbour) 191. 401.

Addition v. Brom zur Acetylendicarbonsäure (Lossen u. Treibich) 191.

Käufl. Kupferoxyd (Mayer u. Marckwald) 564.

Einw. v. Molybdaten u. Wolframaten auf d. spez. Drehung v. weinsauren Salzen (Itzig) 192. — Weinsäureäthyloktylester (Mac Crae) 806. — Neue Klasse v. Aldehydderivv. d. Oxysäuren (de Bruyn u. Van Ekenstein) 1261.

Rubidiumracemat (Wyrouboff) 764.

Citronensäurederivate (Schiavon) 577. — Lösl. Mangancitrat (Power) 578. — Eisen- u. Eisenammoniumcitrat (Martinotti u. Cornelio) 626. 764.

Oxydation d. l-Arabonsäure und l-Xylonsäure (Ruff) 192.

Pyromucylhydroxamsäure (Pickard u. Neville) 80. 401. — Hydroschleimsäure (Hill) 271. — Hydroschleimsäure und Derivv. (Phelps u. Hale) 272. — Reduktion d. Hydroschleimsäure (Hill u. Wheeler) 273. — Pyromucinsäure und Isopyromucinsäure (Chavanne) 463. — Dehydroschleimsäure (Yoder u. Tollens) 1202.

Glyoxylsäure (Doebner u. Glass) 626. — Verbb. d. Glyoxylsäure mit Guanidin (Doebner u. Gärtner) 627.

Ein neues Kondensationsprod. d. Brenztraubensäure (Wolff) 401. — Bildg. d. Brenzweinsäure aus Brenztraubensäure (Wolff) 403. — Einw. d. Urethans auf Brenztraubensäure (Simon) 1047. — Einw. v. Harnstoff auf Brenztraubensäure (Simon) 1114. — Umwandlungen der Salze der Brenztraubensäure (de Jong) 1262. — Einwirkung von Salzsäure auf Brenztraubensäure (de Jong) 1338.

Nitration v. Acetessigestern (Bouveault u. Bongert) 274. 463. — Spaltungen des c-Butyrylessigsäuremethylesters (Bongert) 464. — Einw. v. Zink auf ein Gemenge v. Acetessigester mit Methyl- u. Äthyljodid (Reformatski u. Lukaschewitsch) 1203.

Benzylierte Acetondicarbonsäureester (Fichter u. Schiess) 403.

N-haltige Derivate der Säuren. Amide, Imide, Nitrile, Amidosäuren, Hydrazide etc.

Darst. aliphatischer Iminoäther aus Amiden (Lander) 193.

Darst. d. Fulminate (Angelico) 404.

Aliphatische Carbylamine (Kaufler und Pomeran) 579. — Adipinnitril (Henry) 807.

Ein neues Glykokollanhydrid (Balbiano) 193. — Derivv. d. Glykokolls (Fischer u. Fourneau) 979. — Verh. v. Monoaminosäuren gg. Phosphorwolframsäure (Schulze und Winterstein) 1263. — (Trennung v. Amin- u. Säurefunktion in Lsgg. v. Aminsäuren mittels Formaldehyd (Schiff) 1338.

Optische Aktivität d. Lecithins (Ulpiani) 80. 193. 764.

Synthese d. α-γ-Diaminobuttersäure (Fischer) 980.

Neue Synthese d. r-Leucins (Erlenmeyer u. Kunlin) 81.

Brom- u. Chloraminocrotonsäureester (Behrend u. Schreiber) 1334.

Cystin (Mauthner) 1204.

Kohlehydrate.

Verhalten d. Kohlehydrate gegen Hypochlorite (Braeutigam) 680.

Saccharifikation der Kohlehydrate im Harneiweifs (Hérissey) 405.

Acetochlorglucose, Acetochlorgalaktose u. Acetochlormilchzucker (Skraup u. Kremann) 194. — Glucamin (Maquenne u. Roux) 195. — Die isomeren Acetohalogenderivv. d. Traubenzuckers u. die Synthese d. Glucoside (Fischer u. Armstrong) 981. — Derivv. d. Traubenzuckers (Colley) 982.

Inversion d. Rohrzuckers (Euler) 195. — Karamel (Stolle) 982.

Konst. d. Verbb. v. Äthylen u. Allylalkohol mit Merkurisalzen (Sand) 32. — Synthetische Wrkg. d. Hefenmaltase (Hill) 32. — Vork. d. Maltols in d. Nadeln d. Weifstanne (Feuerstein) 195. — Synthetische Wirkg. d. Hefenmaltase (Emmerling) 464.

Kaliumverb. d. Fluorens (Weifsgerber) 304.

Pentosangehalt d. Gummi arabicum (Hefelmann) 195. — Traganthgummi (O'Sullivan) 196. 332. 807.

Das Pektin aus Apfelsinenschalen-Essigsäure-Inversion (Bauer) 196.

Nitrocellulosen (Lunge u. Bebie) 34. 92. — Oxycellulose u. Hydrocellulose (Murumow, Sack u. Tollens) 38. — Cellulose, Oxycellulose, Hydrocellulose, die Pektinkörper, sowie Traganth (Tollens) 39. — Cellulosetetracetat als Ersatz für Kollo-

dionwolle bei Bereitung v. Chlorocitratemulsionen (Valenta) 40. — Cellulosexanthogensäure (Cross u. Bevan) 94. — Oxycellulosen (Nastjukow) 335. 1263. — Natroncellulose (Thiele) 405. — Zucker aus Cellulose (Fenton) 405. — Cellulose (Wolffenstein u. Bumcke) 529. — Nitrocellulose (Lunge) 764. — Die gemischten Ester d. Cellulosen u. das Verh. d. Cellulose zu Nitriersäure (Cross, Bevan u. Jenks) 882. — Nitromannit u. Nitrocellulose (Vignon u. Gerin) 983. — Zus. d. Natroncellulose (Herbig) 1115.

Derivate der Kohlensäure.

Bildg. v. Harnstoff durch Oxydation mittels Ammoniumpersulfat (Hugounenq) 197. — Harnstoff als Prod. d. Oxydationsspaltung stickstoffhaltiger Körper (Jolles) 406. — Kondensation v. Aceton mit Harnstoff (Weinschenk) 465. — Bildg. v. Harnstoff bei d. Oxydation physiolog. stickstoffhaltiger Substanzen mit Permanganat in saurer Lsg. (Falta) 911. — 4,5-Dimethylpyrimidin (Schlenker) 1047. — Entstehung d. Harnstoffs aus stickstoffhaltigen Körpern (Plot) 1335. — Acetyl- u. Benzoylpseudothioharnstoffe (Wheeler u. Johnson) 1336.

Bildg. v. Allophansäureester aus Oxysäurehydraziden (Curtius u. Müller) 983.

Methylenmalonamid und Methylenbiuret (Schiff) 197. 579.

Thiocarbamidamidine: eine Berichtigung (Wheeler) 198. — Einw. v. Halogen auf Thioharnstoffe (Hugershoff) 1048. — Brom u. Acetyldiphenylthioharnstoff in Chloroformlsg. (Hugershoff und König) 1049.

α-Disubstituierte Biguanide u. Guanamine (Cramer) 912.

Bildg. v. Berliner Blau neben Eisenhydroxyd aus wss. Lsgg. v. rotem Blutlaugensalz durch d. Sonnenlicht (Matuschek) 845. — Einw. d. Kohlensäure auf d. wss. Lösung der Blutlaugensalze (Matuschek) 984.

Absorptionsspektra v. Cyanverbb. (Hartley, Dobbie u. Lauder) 198. 406.

Schwefelcyan, Pseudoschwefelcyan u. aus Rhodansalzen erhaltener gelber Farbstoff (Goldberg) 199. 984. — Metalldoppelrhodanide u. Eisenrhodanrk. (Rosenheim u. Cohn) 199. — Einw. v. Alkylthiocyanaten u. Alkylisothiocyanaten auf Thiolsäuren (Wheeler u. Merriam) 274. — Ammoniakverbb. d. Kupferrhodanids u. Kupferrhodanürs (Litterscheid) 406 — Thiocyanate u. Isothiocyanate (Wheeler) 1115. — Einw. v. Benzoylchlorid auf Ammoniumsulfocyanat (Benson und Hillyer) 1117.

Harnsäure und Derivate.

Aufbau v. Xanthinbasen u. Harnsäuren aus d. Cyanessigsäure (Traube) 200. — Urazine (Busch) 529. — Synthese in d. Urazolreihe (Busch u. Grohmann) 531. — 1,4-Dialkylurazole (Busch u. Heinrichs) 533. — Umwandlung d. Harnsäure in Harnstoff (Gigli) 846. — Elektrolytische Reduktion v. cyklischen Ureïden (Tafel u. Reindl) 1154.

Einw. v. Jodäthyl auf Caffeïn (Rossolimo) 200.

Oxydationsprodd. d. Arginins (Kutscher) 200.

II. Carbocyklische Verbindungen.

Theorie d. Ringschliefsung (Meyer) 846. 914.

Tri-, Tetra-, Penta-, Heptamethylen.

Reduktion v. α-γ-Dibenzoylpropan u. Dibenzoyldiphenylbutadiën (Japp u. Michie) 406. 579.

Aktivierung d. Sauerstoffs (Engler u. Frankenstein) 914. — Hexamethylen (Zelinsky) 985. — Bildg. v. Kohlenstoffringen (Kötz u. Spiess) 1264.

Einw. v. salpetriger S. auf Tetramethylenmethylamin (Demjanow u. Luschnikow) 385. — Trimethyltrimethylene (Zelinsky u. Zelikow) 985. — Synthese d. cyklischen tertiären Alkohole mit Hilfe von Magnesiumhalogenalkylen (Zelinsky) 987.

Derivv. v. Dimethylcyklopentanon (Noyes) 534. — Ein Amin abgeleitet v. d. Trimethylencarbonsäure (Kishner) 579. — 2,5-Dimethyl-1,1-di- und 1-Monocarbonsäuren d. Cyklopentans (Wislicenus) 915. — Acetylacetonverbb. d. Platins (Werner) 917.

Einkernige aromatische Verbindungen oder Benzolderivate.

Einfl. d. Stellung d. Atomgruppen in aromatischen Verbb. auf d. Rk. (Hoogewerff u. Van Dorp) 1117. — Umlagerungsform in organ. Verbb. (Lapworth) 1264. — Phenylierte Naphtene (Kursanoff) 1265. — Chromophore Gruppierungen (Rupe u. Wasserzug) 1266.

Kohlenwasserstoffe.

Hydrogenation aromatischer Kohlenwasserstoffe (Sabatier u. Senderens) 201. — Hydrogenation ungesättigter Kohlenwasserstoffe (Sabatier u. Senderens) 407. — Chlorierung aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Al-Hg-Paar (Cohen

u. Dakin) 807. — Oxydation d. Homologen d. Benzols (Boedtker) 1050. — Oxydation d. Benzolkohlenwasserstoffe mit Mangansuperoxyd u. Schwefelsäure (Fournier) 1154.
Resultate eines vergleichenden Studiums der 3 Dinitrobenzole (de Bruyn) 202. — Einw. v. Isobutylenbromid auf Benzol (Bodroux) 202. 203. — Konst. eines Bromderivats d. Isobutylbenzols (Bodroux) 203. — Gleichzeitige Bildg v. isomeren Substitutionsprodd. d. Benzols (Holleman u. de Bruyn) 287. 1302. — Symmetr. Trijodbenzol (Jackson u. Behr) 535. — Derivv. d. symmetr. Dijodnitrobenzols mit mehrwertigem Jod (Willgerodt u. Ernst) 1204.
Kondensationsprodd. d. 2,4-Dinitrotoluols (Thiele u. Escales) 989. — Elektrolyt. Oxydation d. Nitrotoluole (Pierron) 1051.
Dichlor-o-xylole (Ferrand) 465.
o-Isopropyltoluol (Sprinkmeyer) 276. — Derivv. d. p-Tertiärbutyljodbenzols mit mehrwertigem Jod (Willgerodt u. Rampacher) 1337
Derivv. d. p-Isoamyljodbenzols mit mehrwertigem Jod (Willgerodt u. Dammann) 1339.
1,3,5-Triacylierter Brenzkohlenwasserstoff (Kunckell u. Hildebrandt) 277.

N-haltige Derivate der KW-stoffe: Nitro-, Nitroso-, Amido-, Azo- und Hydrazinverbindungen.

Nitration durch salpetersaure Salze mit W. (Konowalow) 580.
Elektrolyt. Reduktion aromat. Nitrokörper zu Aminen (Chilesotti) 465. — Derivv. d. m-Dibromdinitrobenzols (Jackson und Cohoe) 536. — Einw. v. Natriumsulfit auf Tribromdinitrobenzol (Jackson und Earle) 537. — Chlorierung v. o-Nitrotoluol (Cohn) 580. — Stickstoffmodelle zur Demonstration d. Stereoisomerie d. Oxime (Wedekind) 846.
Nitril d. Nitrosoisobuttersäure und seine Derivv. (Piloty u. Schwerin) 203. — Existenz v. Derivv. d. vierwertigen Stickstoffs (Piloty u. Schwerin) 204. 466.
Bildg. aromatischer Amine aus d. Kohlenwasserstoffen (Graebe) 206. — Alkylierung v. Acylarylaminen (Lander) 206. — Einw. v. Basen u. SS. auf Amine (Colson) 277. — Einfl. v. Methyl auf d. Reaktionsgeschwindigkeit d. Arylhydroxylamine (Bamberger u. Rising) 336. — 2,6-Dimethylphenylhydroxylamin u. 2,6-Dimethylnitrosobenzol (Bamberger und Rising) 338. — Einw. d. p-Xylylenbromids auf primäre, sekundäre, tertiäre Amine u. Alkaloide (Manoukian) 407. — Oxyamidine (Ley) 917. — Einw. aliphatischer Disulfochloride auf aromatische Aminbasen (Autenrieth u. Rudolph) 1302.
Optischaktive Stickstoffverbb. (Pope und Harvey) 206. 409. — Die symm. Trichlorbromaniline (Chattaway u. Orton) 207. 409. — Einw. v. Aldehyden u. v. Carbonylchlorid auf Diamine (Scholtz u. Jaross) 208. — Konst. d. Acylhalogenalkylamide (Stieglitz u. Slosson) 210. — Oxydationswrkg. v. Knallquecksilber auf Dimethylanilins (Scholl u. Bertsch) 408. — Ersatz v. Br durch Cl in Anilinen (Chattaway u. Orton) 208. 409. — Nitro- u. Bromderivate d. Xylidine (Noelting, Braun u. Thesmar) 467. — Oxydation d. Benzylamin (Bamberger u. Scheutz) 470. — Einw. v. Nitrobenzol auf Anilin (Wohl u. Aue) 587. — Darst. v. analogen Basen (Sabatier u. Senderens) 681. — Rk. d. aromat. Amine u. Hydrazine mit Holz (Covelli) 681. — Verh. aromatischer Basen gegen alkoholisches Silbernitrat (Vaubel) 808. — Existenz d. stereomeren Anilverbb. (Eibner) 846. — Additionsgrenzen tertiärer Amine (Wedekind) 882. — Einw. v. Amidosulfonsäure auf Piperidin (Paal u. Hubaleck) 990. — Einw. v. Amidosulfonsäure auf p-Chloranilin (Paal) 990. — Einw. v. Ammoniak auf Benzylchlorid (Dhommée) 1155. — Tri-, Tetra- u. Pentajodbenzol (Willgerodt u. Arnold) 1206.
Kondensation d. Ketipinsäureesters mit o-Diaminen (Thomas-Mamert u. Striebel) 539.
Physikalische Konstante u. Konst. bei Aminoverbb. d. Benzols (Gordan u. Limpach) 210. 588. — Kondensation v. Isobutyraldol mit Anilin (Friedjung und Mossler) 582.
Phenoxyfettsäurenitroanilide (Bischoff) 282. 340. — Umsetzung v. Natriumphenolat mit d. α-Bromfettsäurederivv. d. Methyl- u. Äthylanilins (Bischoff) 341. — Umsetzungen von Natriumphenolat mit α-Bromfettsäurederivv. d. Benzylanilins, Diphenylamins u. Carbazols (Bischoff) 342.
Rkk. d. Hydroxyamide (Pickard u. Carter) 210. 409. — Umwandlung d. α-Amidosäuren in Phenylhydantoine (Mouneyrat) 210. — Carboxymethyl- und Carboxyamylthiocarbimide (Dorau) 211. 410. — Einw. v. Saccharin auf Phenylhydrazinharnstoff (Défournel) 211. — Acetyl- und Benzoylimidodithiokohlensäureester (Wheeler u. Johnson) 764. — Die Sauerstoffäther d. Harnstoffe (Mac Kee) 919. — Carbodiphenylimid (Schall) 991.
Dibenzyldinitrile (Kattwinkel u. Wolffenstein) 541.
Reduktion d. Phenylsenföles (Gutbier) 410.

Einw. d. Alkylmalonsäureester auf Diazochloride (Favrel) 211.
Charakteristik d. Oxyazokörper (Möhlau) 212. — Charakteristik d. Amidoazokörper (Möhlau) 212. — Konst. d. Oxyazoverbb. (Mac Pherson u. Gore) 278. — Zwei Modifikationen v. Benzol-4-azoresorcin u. Konst. d. Oxyazoverbb. (Orndorff u. Thebaud) 767.
Hydrazoverbb. (Rassow) 213. 921. — Autoxydation d. Hydrazobenzols (Manchot u. Herzog) 343. — Azoderivv. d. m-Nitro-p-toluidins (Elbs u. Schwarz) 471. — Prodd. d. Einw. d. Benzaldehyds u. aliphatischer Aldehyde auf Hydrazobenzol (Rassow u. Lummerzheim) 921. — Derivate d. Isodiazomethans (Hantzsch und Lehmann) 923. — Zers. d. Diazoniumsalze durch Alkohole (Hantzsch und Jochem) 1155. — Fettaromatische Aminoazokörper (Prager) 1303.
Aromatische Dicarbylamine (Kaufler) 96. — Benzylazid (Curtius u. Darapsky) 212. — Isomere Hydrazone (Bamberger und Schmidt) 343. — Benzaldehydphenylhydrazon (Bamberger u. Grob) 344. — Oxydation aromatischer u. aliphatischer Aldoxime (Bamberger u. Scheutz) 345. — Kohlensäurehydrazide d. Dioxybenzols (Einhorn u. Escales) 627. — Neue Darst. d. fetten u. cyklischen Hydrazine (Kishner) 924. — Oxydation d. fetten u. cyklischen Hydrazine in alkalischer Lösung (Kishner) 924. — Phenylcarbazinat d. Phenylhydrazins (Freundler) 1051. — Darst. v. Alkylhydrazinen (Stollé) 1155.
Phenylhydrazinharnstoffchlorhydrat (Cazeneuve) 681. — Violette Chromfarbstoffe aus Diphenylcarbazid (Cazeneuve) 682.
Substitution v. Sauerstoff durch Fluor in d. Jodoverbb. (Weinland u. Stille) 924.

As-, Sb-Verbindungen etc. und Phenylmetallverbindungen.

Morpholin aus Äthylen mittels d. Quecksilberäthyläthersalze (Sand) 992. — Cyklische Quecksilberkohlenstoffverbb. (Sand) 993. — Pentahalogenide d. Antimons (Rosenheim u. Stellmann) 1207. — Primäre Arsine (Palmer u. Dehn) 1340.

Sulfosäuren, Sulfone, Sulfine.

Sulfonalderivv. ungesättigter Ketone (Posner) 214. — Pyrogallolsulfonsäuren (Delage) 628. — Merkaptole u. Disulfone d. Ketosäuren (Posner) 994. — Einw. v. unterchloriger S. auf Diazobenzolsulfosäure (Zincke) 997.
Additionsrkk. v. Thiosäuren (Wheeler) 629.
Acidimetrischer Wert d. p-Sulfanilsäure (Massol) 279.
Schwefelhaltige cyklische Verbb. (Autenrieth u. Hennings) 216. — Einw. d. Salpetersäure auf o-Nitrotoluol-p-sulfamid (Reverdin u. Crépieux) 998. — Derivv. d. Toluol-p-sulfochlorids u. d. o-Nitrotoluol-p-sulfochlorids (Reverdin u. Crépieux) 999.

Phenole und Phenoläther.

Derivv. d. Aminophenole mit Anhydriden u. zweibasischen SS. (Piutti) 216. — Alkylierte Amidobenzolsulfosäuren und Metamidophenole (Gnehm u. Scheutz) 217. — Kondensation v. Phenolen mit Estern d. Acetylenreihe (Ruhemann) 218. 410. 1051. — Konst. d. gemischten Kohlensäureäther d. Alkohole u. Phenole (Cazeneuve) 219. — Einw. v. Phenolen auf Oxalsäureäther (Tingle u. O'Byrne) 280. — Entalkylierung v. Phenoläthern mit alkoh. Kali (Stoermer u. Kahlert) 289. — Die Kolbe'sche Rk. zur Bildg. aromatischer Oxysäuren in Ggw. indifferenter Lösungsmittel (Oddo u. Mameli) 1155. — Esterbildg. u. Best. von Alkoholen, resp. Phenolen (Verley und Bölsing) 1223.
Diazotierung v. Dinitroanisidin (Meldola u. Eyre) 96. 583. — Darst. u. Eigenschaften d. 2,6-Dibrom-4-nitrosophenols (Forster u. Robertson) 98. — Jodderivate des Phenols (Brenans) 219. — Äther d. p-Aminophenols u. den Harnstoffderivv. (Spiegel u. Sabbath) 219. — Einw. v. Br auf die 3 Toluolazophenole (Hewitt u. Tervet) 411. 584. — Jodierte Phenyläther (Brenans) 471. 848. — Phenacylphenacetin (Goldschmidt) 472. — Physikalische Isomerie d. Thallopikrats (Rabe) 768. — Einw. v. Natriumnitrit auf α-Dinitrochlorbenzol u. Pikrylchlorid (Kym) 1156. — Wärmeentwickelung durch Einw. v. O auf Kaliumpyrogallat (Berthelot) 1224.
Einfl. d. Methoxylgruppe bei d. Nitrierung (Kaufler u. Wenzel) 472.
Benzylcarvacrol u. Benzylmetakresol (Venturi) 345. — Verdrängung v. Alkylen aus Phenolen durch Nitration (Larter) 411. — Einw. v. Brom auf Carvacrol in Ggw. v. $AlBr_3$ (Bodroux) 848.
Derivv. d. Oxyhydrochinontriäthyläthers (Brezina) 280. — Alkylierung d. Oxyhydrochinons (Brezina) 768. — Abkömmlinge d. Oxyhydrochinons (Thiele und Jäger) 1001. — Einw. v. Jod auf die Hydrochinone in Pyridinlsgg. (Ortoleva u. di Stefano) 1156.

Chinone.

Einw. v. Pyridinbasen auf d. tetrahalogenierten Benzochinone (Imbert) 473.

584. — Deriv. d. o-Benzochinons (Jackson u. Koch) 541.
Derivv. d. Dibromthymochinons (Hoffmann) 98.

Alkohole.

Synthese aromatischer Alkohole mit Formaldehyd (Stoermer und Behn) 884. — Umwandlung von Alkoholen in ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Zelinsky u. Zelikow) 1157. — Einw. von Phosphorchloriden auf aromatische Äther des Glycerins (Boyd) 1304.
m-Cyanbenzylchlorid (Ehrlich) 1224.
Tetrahydrobiphenylenoxyd (Hönigschmid) 769.

Aldehyde.

Neue Rk. der Aldehyde (Rimini) 99. 770. — Synthetische Verw. des Knallquecksilbers (Scholl u. Bertsch) 100. — Kondensation v. Barbitursäure mit aromatischen Aldehyden (Weinschenk) 281.
Kondensation von Äthylphenylketon mit Benzaldehyd (Abell) 101. 411. — Synthese d. Orthoazidobenzaldehyds (Bamberger u. Demuth) 474. — Nitrohydroxylaminsäure (Angelico u. Fanara) 770. Darst. von 2,5-Dimethylbenzaldehyd (Harding u. Cohen) 772. — Verh. von Brom zu d. ungesättigten Kondensationsprodd. aus substituierten Benzaldehyden u. Benzylcyanid (Bistrzycki u. Stelling) 1053.
Oxyazoaldehyde (Borsche u. Bolser) 412.
Kondensation v. Isobutyraldehyd (Hildesheimer) 584.

Ketone.

Phenylacetylacetophenon (Bülow u. Grotowsky) 281. — α-Diketone (Petrenko-Kritschenko u. Eltschaninoff) 284. 585. — Bromderivv. d. Diäthylketons (Pauly) 285. — Cyklische Ketone (Petrenko-Kritschenko u. Lordkipanidze) 285. 1226. — ω-Halogenacetophenonoxime (Korten u. Scholl) 286. — Einw. v. Bromacetophenon auf Natriumacetylaceton (March) 413. — Abkömmlinge d. Acetophenons (Rupe, Braun u. v. Zembruski) 1305. — Einw. v. Ammoniak auf ω-Bromderivv. des Methyl-p-chlorphenylketons (Collet) 1305. — Konst. d. Piceols (Charon und Zamanos) 1341.
Kondensationsprodd. v. Phenylaceton mit Benzaldehyd (Goldschmiedt u. Krczmař) 1054. — Kondensation v. Phenylaceton mit aromatischen Aldehyden (Goldschmiedt u. Krczmař) 1117.

Säuren.

Konstitutionsformeln d. Säuren (Vorländer) 102. — Oxydation stickstoffhaltiger Verbb. (Vorländer) 103. — Oxydation der salpetrigen Säure u. d. Nitrosamine (Vorländer) 104. — Oxydation v. Arylamindiessigsäuren (Vorländer und Mumme) 105. — Einw. von salpetriger Säure auf o-Toluidindiessigsäure (Vorländer und Schilling) 106. — Einw. v. Chlorwasserstoff auf Nitroso-o-tolylglycin (Vorländer u. Schrödter) 107. — Das Hydrazid u. Azid d. Phenylpropionsäure (Jordan) 1055. — Hydrazide u. Azide organ. Säuren (Curtius) 1055. 1056. 1057. — Das Hydrazid und Azid d. Phenylessigsäure (Boetzelen) 1056. — Das Hydrazid d. m-Chlorbenzoësäure (Foerster) 1057. — Pyrazolon(3)essigsäure (Kufferath) 1058. — Derivv. d. Diamids mit geschlossener Atomgruppierung (Curtius) 1058. — Chloridbildg. mittels Thionylchlorid (Meyer) 1118.
o-Merkurodibenzoësäure (Pesci) 108. — Konst. d. Organoquecksilberverbb. der Benzoësäure (Pesci) 108. — Struktur d. o-Chlorodinitrobenzoësäure von Kalle & Cie. (Holleman) 289. — Bildg. einfacher u. gemischter Säureanhydride (Tschitschibabin) 548. — Einw. v. Benzoylchlorid auf d. Trioxymethylen (Descudé) 682.
Einw. von Salpetersäure auf die 3 Toluylsäuren (Van Scherpenzeel) 289.
Wismutsalicylat (Thibautt) 418. 848. — Disalicylid (Einhorn und Pfeiffer) 1002.
Einw. d. Sulfurylchlorid auf d. Methylester d. Protokatechusäure (Mazzara) 585. 772.
Einw. des Sulfurylchlorids auf die Äthylester d. Gallussäure (Mazzara u. Guarnieri) 346. — Jodtanninverbb. (Power u. Shedden) 585. — Technischer Wert der Gerbstoffe (Spica) 1002. — Einw. von Sulfurylchlorid auf d. Methyl- u. Äthylester der Gallussäure (Mazzara u. Guarnieri) 1002.
Kaffeegerbsäure (Rundqvist) 778. — Filicinsäurebutanon (Boehm) 1342. — Aspidinol (Boehm) 1343. — Konst. d. Flavaspidsäure, der Filixsäure und des Albaspidins (Boehm) 1344.
3-, 4-, 6-Trichlorphtalsäure (Graebe und Rostowzew) 414. — Isopropylphtalid (Gucci) 415. — Ätherifikation d. 3-Nitrophtalsäure (Mac Kenzie) 808. — Derivv. d. 3-Nitrotolyl-4-hydrazins (Pope u. Hird) 809. — Konst. der Dibromphtalsäure (Brück) 1003. — Mononitroorthophtalsäuren (Bogert u. Boroschek) 1158. — Einw. von aromatischen Aminen auf Phtalylchlorid (Kuhara u. Fukui) 1346.
Einw. der Schwefelsäure auf Holzkohle (Verneuil) 108. 415.
Berichtigung (Van Scherpenzeel) 1306.
Isatin u. seine Derivv. (Marchlewski und Sosnowski) 474.

Cyklische β-Ketoncarbonsäureester (Dieckmann) 630.

Säureamide, -imide, -nitrile, -amidine und -hydrazide etc.

Phenoxyfettsäuretoluide und -naphtalide (Bischoff) 294. — Isoamide und echte Säureamide (Hantzsch u. Voegelen) 1060. (Auwers) 1306.
Einw. von Benzamidin auf aromatische Aldehyde (Kunckell u. Bauer) 1061. — Phenacalbenzamidin u. einige Homologe (Kunckell u. Bauer) 1061.
Oxydation der Hippursäure zu Harnstoff (Jolles) 296.

Aminosäuren.

Einw. v. Formaldehyd auf Anthranilsäuremethylester (Erdmann) 474. — Anthranilsäureester (Mehner) 636. — 2 neue Chloranthranilsäuren (Cohn) 925. — Ester d. Anthranilsäure (Goldschmidt) 926.

Einkernige aromatische Substanzen mit ungesättigten Seitenketten; Styrolgruppe.

Kohlenwasserstoffe.

Phenole u. Phenoläther.

Nitrilphenole (Fiquet) 108.

Ketone.

Organ. Quecksilberverbb. (Boes) 1347.

Säuren.

Synthese d. ungesättigten Säuren (Bakunin) 848.
Synthese von γ-δ-ungesättigten Säuren 475. — p-Methoxyatrolaktinsäure (Bougault) 1062. — Drei stereomere Zimmtsäuren (Michael) 1307.
Methylen-3,4-Dioxyhydratropasäure (Bougault) 1062.
Isomere Dimethylcumarone d. Steinkohlenteers (Boes) 1226.
Von der Amidophenylpropiolsäure zur Kynurensäure und deren Verwandten (Camps) 1003.
Ungesättigte aromatische Säuren (Leupold) 1062.

Einkernige hydroaromatische Körper.

Kohlenwasserstoffe.

Das Petroleum u. die Chemie d. Naphtene (Schell) 415. — Propylhexamethylen (Kursanow) 544.

Ketone.

Synthetische Bildg. v. Brückenringen (Perkin jr. u. Thorpe) 109. — 2:6-Diketo-4-isopropylhexamethylen (Crossley) 415.

Säuren.

Terpene, Campher und Harze.

Terpene.

Hydrierung in der Terpenreihe (Semmler) 926.
Phellandrennitrit (Schreiner) 544. — Sesquiterpene (Schreiner u. Kremers) 1226.
Einw. v. Salpetersäureanhydrid auf Campher (Demjanow) 846. — Camphanreihe (Forster) 415. 586. — Halogenderivv. d. p-Cymols (Forster u. Robertson) 416. 585.
Künstl. Campher u. Camphen (Kondakow) 416.

Alkohole.

Konst. d. Licareols (Barbier) 885.
Myrcenol (Barbier) 416.
Halogenderivv. des Menthols (Kursanow) 846. 1308.

Aldehyde und Ketone.

Konst. d. Citronellals (Harries und Schauwecker) 1005.
Berichtigung über Cyklo-Citral-Semicarbazon (Schmidt) 475.
Δ^6-Menthen-2-on u. Carvotanaceton (Harries) 296. — Einw. v. Benzaldehyd auf Natriummenthol (Martine) 416.
Autoxydation d. Carvons (Harries) 417.
Terpene u. ätherische Öle (Wallach) 1348.
Konst. des Camphers (Aschan) 112. — Einw. v. Hydroxylamin auf d. Anhydrid d. Bromnitrocamphans (Forster) 115. — Nitrocamphen, Aminocamphen und Hydroxycamphen (Forster) 115. — Konst. d. Säuren aus α-Dibromcampher (Lapworth und Lenton) 298. — Aufspaltung u. Umlagerung des Camphoceanringes (Bredt) 299. — Racemismus (Minguin u. de Bollemont) 299. — Stereoisomere α- u. α'-Sulfonderivv. des Camphers (Armstrong und Lowry) 417. — Verb. von Campher mit β-Oxy-α-naphtoylaldehyd (Helbronner) 418. — Benzylcampher u. Benzyliden (Haller u. Minguin) 418. — Campherderivv. (Spica) 1160.

Amine.

Überführung v. Thujylamin in Thujen (Tschugaeff) 476.

Säuren.

Cineolsäure (Rupe u. Ronus) 476.

Campheroxalsäurederivv. (Tingle) 544. — Camphersäure (Noyes u. Blanchard) 927. Synthese der Apocamphersäure, resp. Camphopyrsäure (Komppa) 928. — Elektrolytische Reduktion v. Camphersäureimid (Tafel u. Eckstein) 1161.

Konst. der Camphansäure und des Bromcamphersäureanhydrids (Lapworth und Lenton) 1308.

Ätherische Öle.

Die ätherischen Öle, Harzkörper u. Wachse im Jahre 1900 (Dieterich) 115. 420. — Das Isosulfocyanat d. Samen v. Brassica napus (Sjollema) 299. — Pfefferminzöl (Welmans) 299. 478. — Terpenfreie ätherische Öle (Hefelmann) 419. — Zwei neue Substanzen aus Lemonöl (Burgess) 419. — Zwei neue äther. Öle 419. — Jasminblütenöl (Erdmann) 478. — Neroliöl (Erdmann, E. und H.) 478. — Orangenblütenöle (Theulier) 637. — Citropten (Schmidt) 809. — Fortschritte auf dem Gebiet d. Riechstoffe u. ätherischen Öle i. J. 1900 (Erdmann) 885. — Vork. d. Phenyläthylalkohols in Rosenölen (v. Soden u. Rojahn) 928. — Neue Citronenölaldehyde (v. Soden u. Rojahn) 929. — Ätherisch. Jasminblütenöl (Hesse) 930. — Neroliöl (Walbaum) 930. — Neuer krystallinischer Bestandteil des Bergamottöles (v. Soden u. Rojahn) 930. — Orangenblütenöl (Hesse u. Zeitschel) 932. — Ätherische Öle (Schimmel & Co.) 1006. — Thymianöle (Jeancard u. Satie) 1064. — Best. d. Eugenols im Nelkenöl (Verley u. Bölsing) 1228. — Citronenöl (Burgess) 1226. — Kadeöl (Cathelineau u. Hausser) 1308. — Neroli- und Petitgrainöl (Jeancard u. Satie) 1309.

Harze.

Entstehung d. Harzflusses bei Abietineen (Tschirch u. Faber) 115. — Bestandteile des Sandarakharzes (Henry) 810. — Schmelzen d. Kopale unter Druck (Lippert) 811. — Orientalischer Styrax (Tschirch u. Van Itallie) 885. — Amerikanischer Styrax (Tschirch u. Van Itallie) 886. — Harze d. Copaivabalsame (Tschirsch u. Keto) 886. 1227. — Verh. d. Kautschuks gg. salpetrige Säure (Harries) 1007.

Mehrkernige aromatische Verbindungen; Diphenylgruppe.

Kohlenwasserstoffe.

Synthesen in d. Biphenylreihe (Ullmann u. Bielecki) 478. — Derivv. d. Biphenyls (v. Niementowski) 1162.

Synthese d. Hexamethyltriamidodiphenylenphenylmethans (Haller u. Guyot) 637. — Phenyldinitromethan (Ponzio) 1007.

Dreiwertiger Kohlenstoff (Gomberg) 638. — Carbinolverbb. d. Triphenylmethans u. seiner Derivv. (Herzig u. Wengraf) 774. — Triphenylmethyl (Gomberg) 933.

Isomere Diaminobasen d. 7-Cyanstilbens (Freund) 1063. — Fähigkeit d. Di-p-aminophenyl-cyan-butadiën zur Bildg. substantiver Azofarbstoffe (Freund) 1064. — Einw. von Stickstoffsesquioxyd und Stickstoffperoxyd auf Stilben (Schmidt) 1309.

Die beiden Bromdiphenacyle (Paal und Stern) 116. — Verbrennung in industriellen Öfen (Boudouard) 1008.

Diphenylaminderivate (Cohn) 545.

Alkohole.

Quantitative Trennung v. Nickel u. Kobalt (Rosenheim u. Huldschinsky) 444.

p-Oxytriphenylcarbinol (Bistrzycki und Herbst) 1066.

Dioxyfluoresceïn (Liebermann) 480; (Thiele u. Jäger) 934. — Phtaleïn d. Oxyhydrochinons (Feuerstein u. Dutoit) 935.

Aldehyde und Ketone.

Einw. von Natriummethylat auf Benzophenonchlorid u. Benzalchlorid (Mackenzie) 300. — Wrkg. d. Natriumäthylats auf Gemische v. Ketonen u. Malonsäureester (Stobbe) 300. — Einw. v. Natriummethylat auf Benzophenonchlorid u. Benzalchlorid (Mackenzie) 1065.

Benzolazo-β-naphtylauramin (Moehlau u. Graebert) 1227.

Darst. v. o-Dimethoxybenzoin u. neue Darst. f. Salicylaldehydmethyläther (Iroine) 116.

Homologe v. Anhydracetonbenzil (Japp u. Meldrum) 420. 586. — Kondensation v. Benzil mit Dibenzylketon (Henderson u. Corstorphine) 1310.

Säuren.

Tetrachlordimethyl- u. Diäthylamidobenzoylbenzoësäuren (Haller u. Umbgrove) 301. — Dialkylamidobenzoylbenzoësäurederiv. (Haller u. Umbgrove) 639.

Kondensation v. Benzilsäure mit Phenolen (Bistrzycki u. Nowakowski) 1065.

Triphenylakrylsäure u. Benzhydroläther (Stobbe u. Zeitschel) 302. — Synthese rein aromatischer tertiärer Säuren (Bistrzycki u. Wehrbein) 1067.

Kondensierte mehrkernige Verbb.

Inden- und Hydrindengruppe.

α-Amido-β-methylhydrinden (Kipping u.

Clarke) 421. — Einw. v. Brom u. Chlor auf Natriumdiketohydrindencarbonsäureester (Flatow) 422. — Oxytrisdiketohydrinden (Liebermann u. Landau) 422. — Carminenverbb. (Liebermann und Landau) 423. — Derivv. d. α-γ-Diketohydrindens (Noelting u. Blum) 887. — Synthese v. Indacenderivv. (Ephraim) 1008. — Abkömmlinge d. Anhydrobisdiketohydrindens (Hoyer) 1164.

Naphtalingruppe.

Abkömmlinge d. β-Chlornaphtalins (Scheid) 303.

Verb. v. nichtfärbendem Natriumtetrazotolylsulfit mit Äthyl-β-naphtylamin (Seyewetz u. Blanc) 425. — α-Azoxynaphtalin (Wacker) 682.

Kondensationsrk. v. β-Naphtol, Aldehyden u. Aminen (Betti) 847. 1009. — Addition d. Aldehydaminbasen zu Naphtolen (Betti) 1010. — α-Naphtoläthyläther u. Abkömmlinge desselben (Witt und Schneider) 1068. — Oxyazosulfofarbstoffe (Sisley) 1069. — Naphtolxazinderivv. (Betti) 1165.

Fluorescierende Substanz aus Brom-α-naphtochinonacetessigester (Liebermann u. Lanser) 116. — Fluoreszierende Verb. aus Chlor-α-naphtochinonacetessigester (Bertheim) 118.

Das Amin d. vermeintlichen Binaphtylenglykols (Fosse) 1165.

β-Naphtoxyessigsäure u. einige ihrer Derivv. (Spitzer) 1070. — Kondensationen von Naphtalaldehydsäure mit Aceton und Acetophenon (Zink) 1119.

Phenanthren-, Fluoren- und Anthracengruppe.

9-Amidophenanthren (Schmidt u. Strobel) 119. — Phenantoylamine (Werner und Kunz) 887. — Das 3-Nitro- u. das 3-Aminophenanthren (Schmidt) 1311.

Biphenylenoxyd im Steinkohlenteer (Kraemer u. Weissgerber) 304. — Fluoren (Diels) 305.

Autoxydationsprodd. d. Anthragallos (Bamberger u. Praetorius) 775. — Darst. d. Anthraphenons (Lippmann u. Pollak) 1011. — Einw. v. Chlorschwefel auf Anthracen (Lippmann u. Pollak) 1011. — Nitroverbb. d. Anthragallols (Bamberger u. Böck) 1071. 1072.

Färberei d. oxydischen Beizen (Liebermann) 120. — Elektrolytische Reduktion d. o-Nitroanthrachinons z. o-Amidranthrachinon (Möller) 307. — Neue Fortschritte in d. Chemie d. Alizarinfarben (Buntrock) 481. — Entwickl. d. Anthrachinonfarbenchemie (Buntrock) 586. — Elektrolytische Reduktion d. o-Nitroanthrachinons u. alkalischer u. d. 1,5- u. d. α-Dinitroanthrachinons in saurer Lsg. (Möller) 640.

Glucoside, Bitterstoffe, Farbstoffe.

Glucoside.

Darst. v. synthetischen Glucosiden (Ryan und Mills) 121. — Robinin und Rutin (Schmidt) 121. — Synthese d. Luteolins (Diller u. v. Kostanecki) 122. — Ein Isomeres d. Apigenins (v. Kostanecki u. Webel) 123. — Bildg. v. α-Methyl-β-oxybuttersäure $CH_3CH(OH)CH(CH_3)COOH$ bei d. Einw. v. Barythydrat auf Jalapin (Kromer) 425. — Purginsäure (Kromer) 426. — Essigsäureester d. Jalapins und d. Jalapinsäure (Kromer) 426. — Apiin u. Apiose (Vongerichten) 849. — Farbstoffe d. Äskuletinreihe (Liebermann u. Wiedermann) 936.

Bitterstoffe.

Artemisin (Bertolo) 937. — Kantharidin (Goldschmidt) 938. — Pernitrososantonin u. seine Derivv. (Francesconi u. Angelucci) 1166.

Farbstoffe, natürliche.

Umwandl. d. Phyllocyanin in Hämopyrrol (Marchlewski u. Nencki) 587.

Oroxylin (Naylor u. Dyer) 307. 426. — Konst. v. Gallein u. Cörulein (Orndorff u. Brewer) 775.

III. Heterocyklische Verbb.

Naphtalsäure u. Naphtalimid (Francesconi u. Recchi) 811.

Furfurangruppe.

Derivv. v. Methylfurfural (Fenton und Gostling) 123. 426.

Kondensationsprodd. aus Furol u. Bernsteinsäure (Fichter u. Scheuermann) 124. — Anhydrid d. Brenzschleimsäure (Baum) 938.

Thiophengruppe.

Pyrrolgruppe.

Überführung v. Pyrrol in Succindialdehydtetramethylacetal (Harries) 307. — β-Nitrosopyrrol (Angelico u. Calvello) 778. — Eigentümliche Aufspaltung d. Pyrrolringes (Duden u. Heynsius) 1073. — Umwandlung d. Pyrrole in Pyrroline (Knorr u. Rabe).

Aminopyrrolidine (Pauly u. Schaum) 481. — β-Ketotetramethylpyrrolidin (Pauly u. Boehm) 482.

Benzofuran- oder Cumarongruppe.

Aufspaltung d. Cumarons zum o-Oxyphenyläthylalkohol (Stoermer u. Kahlert) 308. — Unlösliches Cumaron- u. Indenharz (Krämer u. Spilker) 309.

Benzopyrrol- oder Indolgruppe.

Derivv. d. 1,4-Benzopyranols (Bülow und Wagner) 309; (Bülow u. v. Sicherer) 547.
Azylderivv. d. Indoxylsäure u. d. Indoxyls (Vorländer u. Drescher) 311.
Überführung von Anthranilsäurederivv. in Indigo (Erdmann) 348. — Einw. von Formaldehyd u. nascierender Blausäure auf Anthranilsäure (Kohner) 349. — Oxydation d. Indigweifses durch Sauerstoffgas (Manchot u. Herzog) 350. — Konst. d. Indigokarmins (Vorländer u. Schubart) 350. — Reduktion d. Indigos in einem wasserfreien Medium (Binz) 427. — Molekulargröfse d. Indigblaues u. d. Indigrots (Vaubel) 779. — Eine neue Hydroverb. d. Indigos (Vaubel) 850. — Bemerkungen zur Richtigstellung d. Ausführungen d. Herrn Binz (Haber) 1011.

Dibenzopyrrol oder Carbazol.

Lichtempfindlichkeit v. Diazoverrbb. (Ruff u. Stein) 351. — Carbazol (Vaubel) 587.
Bildg. v. Carbazolen (Japp u. Maitland) 427. — Base aus N-Methyltriphenoxazinphenylazoniumsalzen (Diepolder) 488.

Azole.

Metallsalipyrine (Schuyten) 484.
μ-α-N-substituierte Imidazole (Kunckell u. Donath) 352. — Die 3 isomeren (β)-Aminophenylbenzimidazole (Miklaszewski u. v. Niementowski) 1075.
Kondensationsprodd. d. Phenoxacetsäuren mit o-Amidophenol (Cohn) 1012.
Synthesen d. Derivv. d. 1,3,4-Triazols (Pellizzari u. Massa) 124. 1013. — Monosubstituierte Triazolderivv. (Pellizzari und Bruzzo) 125. 1013. — Triazole (Young u. Oates) 126.
Trisubstitutionsderivv. d. Triazols (Pellizzari u. Alciatore) 353. 1013. — Guanazol Pellizzari u. Roncagliolo) 588. — Phenylamidoguanidin (Pellizzari u. Roncagliolo) 591. — Verb. d. Amidophenylguanidins mit den Aldehyden (Pellizzari u. Rickards) 592. — Tetrazol (Freund u. Paradies) 1077.

Pyrone.

Überführung d. Cumalinsäure in ein Isomeres d. Dehydroschleimsäure (Feist) 428. — Synthese des 3-Oxychromons 888. — Carboxonium u. Carbothioniumsalze (Werner) 1166.
Isocumalinsäure (v. Pechmann) 127. — Synthesen in d. Chromongruppe (v. Kostanecki u. Tambor) 283. — 3′-Oxyflavon (v. Kostanecki u. Tambor) 354. — Synthese d. 3-Oxychromons (v. Kostanecki, Paul u. Tambor) 888. — Chromongruppe (v. Kostanecki u. Lloyd) 1013.
Scutellarin (Molisch u. Goldschmiedt) 1078.
Dinaphtoxanthen (Fosse) 429. — Brom- u. Chlorwasserstoffester d. Dinaphtylenglykols (Fosse) 593. — Euxanthinsäure (Graebe, Aders u. Heyer) 1350. — Methylierung von Euxanthon u. Alizarin (Graebe u. Aders) 1351.

Pyridingruppe.

Einw. v. Benzylchlorid u. Benzyljodid auf Pyridin (Tschitschibabin) 127. — Chlorderivv. d. Pyridins (Sell und Dootson) 128. 429. — Basen aus rumän. Petroleum (Griffiths u. Bluman) 484. — Dinitrophenylpyridinchlorid u. sein Alkali-Umwandlungsprod. (Spiegel) 1080. — Einw. d. Pyridinbasen auf Tetrahaloidchinone (Imbert) 1169.
Einw. v. Cuminol auf α-Pikolin (Backe) 354. — Orthonitrophenyl-β-äthyl-α-pikolylalkin (Castner) 356. — Einw. d. Aldehydcollidins auf subst. aromat. Aldehyde (Bach) 484. — Zur Kenntnis d. Wasserstoffsuperoxyds (Marcus und Wolffenstein) 550.
Esterbildg. bei Pyridinpolycarbonsäuren (Meyer) 779.
Das Betaïn d. Chinolinsäure (Kirpal) 355. Kondensationen d. Isonikotinsäureesters (Tscherne) 780. — β-Benzoylpikolinsäure (Jeiteles) 1120.
Einw. v. H_2O_2 auf tertiäre Basen (Auerbach u. Wolffenstein) 550.
Stereochemie d. Piperidinreihe (Hohenemser u. Wolffenstein) 550; (Marcuse u. Wolffenstein) 551. — Synthese d. 1,5-Piperidindicarbonsäure (Fischer) 889.

Chinolingruppe.

Bildg. v. ana-Nitrochinolin aus Metanitranilin (Decker) 486.
Berichtigung über o-Toluidinaldin (Eibner) 552.
p-Toluchinophtalon (Eibner u. Simon) 485. — Nitrochinolone und Nitrocarbostyrile (Decker) 640. — Synthese von α- und γ-Oxychinolinen (Camps) 1228.
Liebig'sche Kynurensäure u. das Kynurin (Camps) 850.
Chemie des Akridins (Edinger u. Arnold) 1015.

Pflanzenalkaloide.

Beziehungen des Hyoscyamins zu Atropin u. d. Scopolamins zu i-Scopolamin (Gadamer) 128. 430. — Überführung von Tropinon in r-Cocaïn (Willstätter und Bode) 130. — Verh. d. mit Formaldehyd versetzten Schwefelsäure zu organischen Körpern (Linke) 130. — Die kolloidale Form d. Piperidins (Madan) 130. 429. — Synthese des Acetopiperons (Feuerstein u. Heimann) 131. — Stereoisomere α-α'-Diphenylpiperidine (Scholtz) 132. — Synthese d. Ecgoninsäure (Willstätter und Hollander) 357. — Basische Saccharinate d. Chinins (Défournel) 357. — N-Methyl-α-vinylpiperidin (Heidrich) 358. — Pflanzenalkaloide (Astruc) 429. — Reduktion d. Granatoninoxims u. d. Methylgranatonins (Piccinini u. Cortese) 643. — Synthese d. Tropilidens (Willstätter) 683. — Synthese v. monocyklischen Tropinbasen (Willstätter) 687. — Synthese d. Tropans u. Tropidins (Willstätter) 689. — Alkaloide v. Sanguinaria canadensis (Fischer) 781. — Papaveraceenalkaloide (Schmidt) 781. — Alkaloide von Glaucium luteum (Fischer) 782. — Alkaloide von Eschscholtzia californica (Fischer) 782. — Alkaloide v. Chelidonium majus (Wintgen) 783. — Vermeintliches Vork. v. Solanin im Tabaksamen (Starke) 812. — Vork. v. Alkaloiden u. Saponinen in Kakteen (Heyl) 812. — Diclytra spectabilis (Gadamer) 814. — Homochelidonin (Schmidt) 890. — Darst. des Morphenols (Vongerichten) 938. — Acetyltropasäure (Hesse) 1016. — Alkaloide d. Mandragorawurzel (Hesse) 1016. — Isomerie in der Piperidinreihe (Groschuff) 1017. — Kakteenalkaloide (Heffter) 1018. — Spaltung einer optisch inaktiven Base durch ein aktives Halogenalkyl (Scholtz) 1020. — Umwandlung v. Tropidin in Tropin (Willstätter) 1080. — Oxydation des Conydrins (Willstätter) 1081. — Hydrocinchonin (Jungfleisch und Léger) 1082. — Cinchonin (Jungfleisch und Léger) 1082. — Cinchotinsulfonsäure (Schmidt) 1121. — Elektrolytische Reduktion des Strychnins und Brucins (Tafel u. Naumann) 1169. — Isokoniin (Ladenburg) 1229. — Das Gaze'sche reine Berberin (Gordin u. Merrell) 1229. — Hyoscin u. Atroscin (Hesse) 1313. — Digitogenin u. Digitogensäure (Kiliani u. Merk) 1316. — Identität v. Digitoflavon u. Luteolin (Kiliani u. Mayer) 1317. — Iboga und Ibogaïn (Dybowski u. Landrin) 1352.

Azine.

Umlagerung von Dimethylketazin in (3)-Methyl-(5)-dimethylpyrazolin (Frey und Hofmann) 1121.

Phenoxozonderivv. (Hillyer) 1121.

Pyridazine (Poppenberg) 1171.

Pyrimidine u. Kyanidine aus d. Paranitrobenzamidin (Rappeport) 431. — Synthese d. Alkylketodihydrochinazolins aus Anthranilsäure (Gotthelf) 890. — Amidoderivv. d. Pyrimidins (Gabriel) 1172.

Zwei neue Nitroaminodiphenylamine (Kehrmann u. Steiner) 1082. — Das 14. Isomere d. Rosindulins (Kehrmann u. Ott) 1082. — Das 15. Isomere d. Rosindulins (Kehrmann u. Nüesch) 1083.

Azoxoniumverb. (Kehrmann) 133. — Deriv. d. Triazans (Voswinkel) 552.

Eiweisskörper.

Eiweißkörper (Jolles) 134. 784. — Einw. d. nascierenden Chlors auf Caseïn (Habermann u. Ehrenfeld) 135. — Spaltungsprodd. des Eiweißes bei d. Verdauung (Fränkel u. Langstein) 358. — Fällbarkeit einiger Eiweißkörper durch Chlf. (Krüger) 359. — Salzsäurebindungsvermögen einiger reiner Eiweißkörper (Erb) 359. — Ein gechlortes Caseïn (Panzer) 690. — Hydrolyse d. Caseïns durch Salzsäure (Fischer) 691. — Das Fibroin d. Seide (Fischer u. Skita) 694. — Die gerinnbaren Stoffe d. Eierklars (Langstein) 814. — Edestin und sein Verhältnis zu Weyl's Albuminat u. zur Histongruppe (Osborne) 852. — Der basische Charakter d. Proteïnmoleküls u. Verh. d. Edestins zu Säure und Alkali (Osborne) 853. — Richtigstellung (Blum) 854. — Best. d. Spaltungsprodd. v. Eiweißkörpern (Hart) 854. — Entstehung v. α-Pyrrolidincarbonsäure u. Phenylamin bei d. Hydrolyse d. Eieralbumins (Fischer) 856. — Darst. v. Harnstoff durch Oxydation v. Eiweiß nach Jolles (Schulz) 856. — Abbau v. Eiweiß (Dennstedt) 1021. — Bildg. eines Isatinderiv. d. Eiweißes (Gnezda) 1022. — Globulin als Alkalieiweißverb. (Wolff u. Smits) 1084. — Gegenwärtiger Stand d. Eiweißchemie (Kossel) 1173. — Krystallisiertes Albumin aus dem Weiß d. Eier d. Saatkrähe (Worms) 1229. — Einfl. d. Milieus auf Eigenschaften von Eiweißkörpern (Starke) 1230. — Krystallisiertes Albumin aus dem Serum d. Blutes d. Pferde (Maximowitsch) 1230. — Berichtigung (Loew) 1318.

V. Physiologische Chemie.

Pflanzenchemie.

Bestandteile des Pflanzenkörpers.

Vork. v. Saccharose in den Früchten von Paris quadrifolia L. (Kromer) 432. — Zuckerführende Pflanzen (Geschwind) 552.

Bestandteile d. Jamaikahartriegels (Freer und Clover) 41. — Pseudoagaricinsäure (Adrian u. Trillat) 312. — Flechtenstoffe (Zopf) 487. — Flechten u. ihre charakteristischen Bestandteile (Hesse) 489. — Lobasäure u. Usnetinsäure (Hesse) 695.

Styrax (Van Itallie) 553. 856. — Amerikanisches Styrax (Van Itallie) 857.

Zers. d. Sameneiweifses v. Phoenix canariensis (Bourquelot u. Hérissey) 643. — Rinde v. Robinia Pseudacacia (Power) 695. 725. — Emulsion (Heut) 1230. — Hexonbasen aus pflanzlichen Eiweifsstoffen (Schulze u. Winterstein) 1267.

Chemie d. Chlorophylls (Nencki u. Marchlewski) 312. — Die gelben, das Chlorophyll begleitenden Farbstoffe (Schunck) 857. — Phöniceïn (Kleerekoper) 858. 1085. — Farbstoff einiger Trichophyten (Truffi) 1085. — Angebliche Giftigkeit d. Farbstoffe „Mandarin“ und „Metanilgelb“ (Frentzel) 1268.

Gift v. Lotus arabicus (Dunstan u. Henry) 593.

Gerbstoff d. Sequoia gigantea Porr. (Heyl) 312.

Saponinsubstanz (Weil) 433. — Rhododendrol, Rhododendrin u. Andromedotoxin (Archangelsky) 594.

Das neue Alkaloid aus d. Hollunder (Malméjac) 433. — Colchicin in Flores Colchici autumnalis L. (Nagelvoort) 553.

Ugandaaloë (Tschirch u. Klaveness) 43.

Cigarrenrauch (Habermann) 696.

Verbreitung des Zinks im Pflanzenreiche (Laband) 44. — Vork. v. organ. Eisenverbb. in Pflanzen (Suzuki) 891.

Die stickstoffhaltigen Bestandteile grüner Blätter (Winterstein) 360. — Zus. einiger Koniferensamen (Schulze) 360. — Veränderungen in d. chem. Zus. d. Äpfel beim Lagern (Otto) 161. — Zus. verschiedener Äpfelsorten (Otto) 361. — Zus. d. einjährigen Holzes d. Obstbäume nach den vier verschiedenen Himmelsgegenden (Otto) 361. — Reifestudien bei Äpfeln (Otto) 553. — Zur physiol. Kenntnis d. Theepflanze (Suzuki) 892. — Lokalisation d. Theïns in den Theeblättern (Suzuki) 892.

Pflanzenphysiologie.

Osmotischer Druck in der lebenden Zelle (d'Arsonval) 433.

Ein Glucosid aus d. Keimperiode d. Buche (Tailleur) 44. — Anfang der Keimung (André) 313. — Einfl. d. Formaldehyds auf d. Keimung (Windisch) 361. — Keimung v. Cuscuta lupuliformis Krocker (Kinzel) 362.

Die Atmung ruhender Samen (Kolkwitz) 136. — Intramolekulare Atmung von Samen (Godlewski und Polzeniusz) 595. — Ausatmung v. freiem Wasserstoff u. durch d. grünen Teile d. Pflanzen (Pollacci) 938. — Nährstoffaufnahme d. Haferpflanze (Langer) 1086.

Bedingungen d. Entstehens d. Eiweifsstoffe in d. Pflanze (Mayer) 313. — Eiweifsbildg. in d. Pflanzen (Zaleski) 362 — Fixation v. Metallen durch die Zellenwand (Devaux) 434. — Mechanismus d. Ätherifikation bei d. Pflanzen (Charabot u. Hébert) 726. 1087. — Bildg. d. Säuren in d. Gewächsen (Berthelot und Andre) 1087. — Bildg. des Parfüms d. Vanille (Lecomte) 1352. — Ursprung u. Stärke im Getreidekorn (Dehérain u. Dupont) 1353.

Tierchemie.

Allgemeines.

Chem. Natur d. Gewebe (Étard) 136.

Bestandteile des Tierkörpers.

Häminkrystalle (Wachholz) 44. — Ggw. von CO im Blute eines Neugeborenen (Nicloux) 313. — Jod in d. Leukocyten (Stassano u. Bourcet) 314. — Fettgehalt d. menschl. Blutes (Engelhardt) 490. — Eine bisher unbekannte reduzierende Substanz des Blutes (Mayer) 491. — Zucker im Blute (Lépine und Boulud) 492. — Affinität d. roten Blutkörperchen zu Säuren u. Alkalien (Hédon) 644. — Antihämolysine (Müller) 697. — Beziehung d. Autolyse zur Blutgerinnung (Conradi) 815. — Hämoglobinkrystalle zur Unterscheidung v. Menschenblut u. Tierblut (Moser) 858. — Neutrales Hämatin (Van Klaveren) 859. — Hämocyanin (Henze) 860. — Absorptionsspektra d. Blutfarbstoffs (Formánek) 939. — Oxyhämoglobin, Kohlenoxydhämoglobin, Methämoglobin im magnetischen Felde (Gamgee) 1022. — Bildg. bakterizider Stoffe bei d.

Autolyse (Conradi) 1028. — Wirbeltierblut (Kobert) 1088. — Biolog. Eigenschaften des Phenylhydrazins (Lewin) 1231. — Krystallisiertes Cyanhämoglobin (v. Zeynek) 1268.
Funktion d. Brunner'schen Drüsen (Glaessner) 816.
Verh. d. Fettes bei d. Autolyse d. Leber (Siegert) 816. — Bindung d. Quecksilbers und Arsens durch die Leber (Slowtzoff) 1028. — Bindung d. v. d. menschlichen Leber nach Arseneinnahme festgehaltenen Arsens (v. Zeynek) 1232. — Kupfergehalt d. Cephalopodenleber (Henze) 1269.
Glykokollverarmung d. Organismus (Zimmermann) 45. — Gallen einiger Polartiere (Hammarsten) 136. — Bilirubin (Orndorff u. Teeple) 492.
Zus. v. Nierensteinen (Spiegel) 434.
Gemischte Glyceride in natürlichen Fetten (Holde u. Stange) 492.
Galaktosamin (Schulz u. Ditthorn) 137. — Der aus Cerebrin abspaltbare Zucker (Schulz u. Ditthorn) 137. — Kohlehydratzers. ohne Sauerstoffaufnahme bei Ascaris (Weinland) 1232.
Fetteiweißverbb. (Nerking) 45. — Verhältnis d. mit siedendem W. extrahierbaren Glykogens zum Gesamtglykogen d. Organe (Nerking) 45. — Elementare Zus. u. das Invertierungsvermögen des Glykogens (Nerking) 45. — Eier von Rana temporaria (Kolb) 1233.
Darst. u. Analyse v. Nukleïnsäuren (Levene) 492. 644.
Mikrochemie der Markscheiden (Bing und Ellermann) 314. — Krystallisation von Eiweißstoffen (Schulz) 493. — Einw. d. Serumglobuline auf die Gerinnung des Muskelplasmas (Spiro) 726. — Analyse d. Nervengewebes (Barbieri) 697. — Koagulierende Wrkg. d. Papayotins auf Peptonlsgg. (Kurajeff) 817. — Nukleohiston (Bang) 817. — Kohlehydrate des krystallisierten Serumalbumins (Langstein) 1024. — Glucoproteïde niederer Tiere (v. Fürth) 1024. — Mucin (Müller) 1269. — Ein geschwefeltes u. gechlortes Deriv. des Caseïns (Panzer) 1270. — Trennung d. Verdauungsalbumosen mit Metallsalzen (Černy) 1353.
Ggw. eines glykolytischen Enzyms im Muskel (Brunton u. Rhodes) 493.
Grüner Farbstoff aus d. Blute v. Tieren, die mit Phenylhydrazin vergiftet sind (Lewin) 1231.
Glykuronsäurepaarung bei Stoffen d. Fettreihe (Neubauer) 314. — Skatolrot und ähnliche Harnfarbstoffe (Rössler) 861. — Best. der Harnacidität auf elektrometrischem Wege (v. Rhorer) 892. — Der nach Pyroamidingebrauch im Harn auftretende rote Farbstoff (Jaffe) 939. — Ein Harn-, bezw. Nierenstein v. Keiler u. Reh (Councler) 1088.
Vork. v. proteolytischen Enzymen im Tierkörper (Hedin- u. Rowland) 493. — Adrenalin (Takamine) 1354.
Säuregehalt tier. Ausscheidungen (Berthelot) 553. — Beeinfl. der Salzsäurekurve durch die Qualität der Nahrung (Schüle) 1271.
Analyse eines aus den menschlichen Eingeweiden stammenden Sandes (Perrier) 697.
Milch vom Plateau de Sétif (Malméjac) 494. — Eisengehalt d. Frauenmilch (Jolles u. Friedjung) 596. — Zusammens. d. Kuhmilch (Hardy) 645. — Kolostrum der Frauenmilch (Lajoux) 726. 818. — Eiweißkörper der Kuhmilch (Simon) 1271.
Zus. des Schweißes (Camerer jr.) 46. — Molekulare Konzentration d. Schweißes (Strauss) 645.
Fäkaluntersss. (Ury) 1233.
Entgiftung d. Toxine durch d. Superoxyde (Sieber) 494. — Intracellulardiastasen (Mouton) 596. — Eisengehalt d. Hühnereies (Hoffmann) 698. — Enthalten gewisse Organe d. Körpers physiologischer Weise Arsen? (Hödlmoser) 862.

Tierphysiologie.

Übergang von CO aus der Mutter in den Fötus (Nicloux) 434. — Das erste Auftreten d. Aldehydase b. Säugerembryonen (Jacoby) 698. — Verh. d. fl. u. festen Fettsäuren im Fett d. Neugeborenen u. d. Säuglings (Siegert) 818.
Der wachsende Zuckerkonsum und seine Gefahren (v. Bunge) 46. — Die Größe des Eiweißzerfalles im Hunger (Voigt) 46. — Ernährung bei verringerter Eiweißzufuhr (Caspari) 314.
Fettmast und respiratorischer Quotient (Bleibtreu) 47. — Der für d. Leben d. Fische nötige O-Gehalt d. W. (Kupzis) 494. — Vergiftung durch H_2S (Chauveau u. Tissot) 495.
Resorptions- und Sekretionsvorgänge im Allgemeinen (Oker-Blom) 434. — Wrkgg. v. Methyl-, Äthyl- u. Propylalkohol auf d. arteriellen Blutstrom (Buchner, Fuchs u. Megele) 1234.
Verh. d. Harns nach Gebrauch v. Sandelöl (Karo) 596. — Pharmakolog. Beeinflussung der Harnsäureausscheidung (Ulrici) 1024.
Zers. der Eiweißsubstanz beim Menschen durch starke Anstrengungen (Jackson) 1272.
Wirkg. aromat. Nitrokörper (Walko) 597. — Oxydative Fermente u. Superoxydasen (Raudnitz) 1284.
Magenverdauung d. Haifische (Weinland)

47. — Intracellulare Verdauung (Mesnil) 137. — Überführung d. rechtsdrehenden Arginins in die optisch inaktive Modifikation (Kutscher) 138. — Quantitative Pepsinwrkg. (Krüger) 362. — Amylolytische Wrkg. des Speichels (Bielfeld) 362. — Bildg. des Leucinimids bei der tryptischen Verdauung des Oxyhämoglobins (Salaskin) 495. — Resorption d. Fette (Pflüger) 496. — Ammoniakabspaltung bei der Einw. von Trypsin u. Pepsin auf Eiweifskörper (Dzierzgowski u. Salaskin) 645. — Resorption im Darm (Höber) 646. — Speichelverdauung der Kohlehydrate im Magen (Hensay) 698. Stoffwechsel von Echinodermen (Cohnheim) 699. — Autolyse d. Lungen (Jacoby) 700. — Die Vorstufen d. Magenfermente (Glaessner) 727. — Verbreitung d. Profermente in d. Magenschleimhaut (Glaessner) 728. — Ricinimmunität (Jacoby) 729. — Tryptische Eiweifsspaltung (Mochizuki) 729. — Resorption im Dick- u. Dünndarme (Reach) 730. — Verdauung im Dünndarm (Kutscher u. Seemann) 784. — Chemismus der peptischen u. tryptischen Verdauung der Eiweifskörper (Lawrow) 863. — Resorption d. Mangans (Harnack) 1025. — Quantitative Pepsinverdauung (Krüger) 1088. — Umwandlung des Eiweifs durch die Darmwand (Cohnheim) 1272. — Brotsurrogate in Hungerzeiten (Erismann) 1273. — Beziehungen zwischen Galle u. Eiweifsverdauung (Rosenberg) 1355. — Verdaulichkeit der Speisen im Magen (Fermi) 1355.

Stoffwechsel bei Wasserentziehung (Spiegler) 47. — Elimination der Sauerstoffverbb. des Phosphors (Gamel) 315. — Stoff- und Energieumsatz d. Menschen (Loewy) 315. — Zunahme d. Eiweifszers. während d. Hungerns (Schulz) 363. — Oxalsäure im Organismus (Cipollina) 496. — Physiol. Zuckerbild. nach Eiweifsdarreichung (Bendix) 496. — Rolle der Leukocyten bei d. Elimination (Sassano) 497. — Synthesen im Tierkörper (Hildebrandt) 597. — Proteïnchrom (Klug) 646. — Nährstoffbedarf beim Training (Lichtenfeld) 647. — Bezieh. zwischen Galle u. Hippursäurebildg. (Rosenberg) 647. — Einfl. d. Lecithins auf d. Stoffwechsel (Carrière) 647. — Verwertung d. Eiweifs d. Nahrung (Lichtenfelt) 647. — Stoffwechsel d. Schweines (Meissl u. Bersch) 784. — Einfl. d. Natronsalpeters auf den Stoffwechsel des Hundes (Rost) 864. 1356. — Einfl. d. Alkohols auf d. Eiweifsstoffwechsel (Rosemann) 898. — Methodik u. Bedeutung d. Blutanalyse für d. Kenntnis d. Eiweifsstoffwechsels (Ascoli) 1025. — Stellung d. Purinkörper im menschlichen Stoffwechsel (Burian u. Schur) 1235. — Eiweifsstoffwechsel (Gruber) 1236. — Schwefelstoffwechsel beim Menschen (Spiegel) 1356.

Glykogenbild. nach Eiweifsfütterung (Blumenthal u. Wohlgemuth) 315. — Zuckerbildg. in d. Leber (Bial) 315. — Bildg. d. Milchs. im Blute (Asher u. Jackson) 363. — Entstehung d. Kynurensäure im Organismus (Glaessner und Langstein) 730. — Bildg. v. Harnsäure in d. Leber d. Vögel (Kowalewski u. Salaskin) 730. — Tierische Tyrosinasen und ihre Beziehungen zur Pigmentbildg. (v. Fürth u. Schneider) 1026. — Supranin (v. Fürth) 1026. — Bedingungen der Bildung und Ausscheidung v. Chymosin (Winogradow) 1088. — Fettbildg. aus Kohlehydraten (Lehmann u. Voit) 1273.

Ursprung d. Jods im Organismus (Bourcet) 138. — Verh. d. Pentosen, insbesondere d. l-Arabinose im Tierkörper (Salkowski) 139. — Verbrennungswärme u. physiolog. Nutzwert der Nährstoffe (Frentzel und Schreuer) 316. — Beziehungen zwischen chem. Konst., physiologischer Wrkg. u. Schicksal im Tierkörper (Hildebrandt) 316. 1356. — Radiumstrahlen (Becquerel u. Curie) 316. — Schicksal d. Cocaïns u. Atropins im Tierkörper (Wichowski) 317. — Verh. d. 3 Arabinosen im Tierkörper (Neuberg u. Wohlgemuth) 317. — Physiol. Wrkg. d. Carons (Rimini) 317. — Toxischer Wert d. Quecksilberchlorids (Clark) 435. — Ureïn (Kuliabko) 497. — Unters. über Ureïne (Moor) 498. — Zusammenhang zwischen chem. Konstitution u. physiol. Wrkg. in der Piperidinreihe (Wolffenstein, R. u. E.) 554. — Pharmakologie v. Pseudakonitin und Japakonitin, Pyrakonitin etc. (Cash u. Dunstan) 599. — Verh. d. Kakodylsäure im Organismus (Heffter) 599. — Entzündungswidrige Wrkg. v äther. Ölen (Winternitz) 599. — Pharmakolog. Wrkgg. v. Purinderivv. (Schmiedeberg) 940. — Säurevergiftung bei Hund u. Kaninchen (Spiro) 1027. — Einfl. d. Spermatoxins auf die Fortpflanzung (de Leslie) 1088. — Ursache d. Zunahme d. Eiweifszers. während des Hungerns (Voit) 1089. — Bedeutung des Körperfettes für die Eiweifszers. des hungernden Tieres (Voit) 1089. — Verh. von Fleisch u. Fleischpräparaten im menschlichen Organismus (Prausnitz) 1236. — Schicksal cyklischer Terpene und Campher im Organismus (Fromm u. Hildebrandt) 1273. — Verwertung der Rhamnose im tierischen Organismus (Cremer) 1275. — Verbrennungswärme u. physiol. Nutzwert der Nährstoffe (Frentzel und Toriyana) 1356.

VI. Gärungschemie und Bakteriologie.

Die bei d. Gärung frei werdenden Wärmemengen (Brown) 139. — Hefew. zur biolog. Analyse (Will) 139. — Ernährung der Hefe (Stern) 139. 436. — Hefetrypsin (Kutscher) 140. — Präparation d. Unterhefe (Jacquemin) 140. 649. — Alkohol. Gärung ohne Hefezellen (Buchner und Rapp) 140. — Invertin u. Maltase in d. Hefe (Bokorny) 141. — Nachweis von Bierhefe in Prefshefe (Herzfeld) 363. — Nachw. einer Beimischung v. Bierhefe in Prefshefe nach Bau (Küttner u. Ulrich) 363. 650. — Oxydaseerscheinungen der Hefe (Grüfs) 364. 436. — Neuere Verss. mit zellenfreier Gärung (Albert) 364. — Vereinigte Wrkg. v. Diastase u. Hefe auf Stärkekörner (Morris) 436. 648. — Takadiastase (Hill) 437. — Mannitferment (Gayon und Dubourg) 648. — Oxydase- u. Peroxydasereaktion (Hunger) 648. — Chem. Natur d. Enzyme (Levene) 648. — Stickstoffnahrung d. Hefe (Thomas) 649. — Über den Buchner'schen Prefssaft (Wroblewski) 700. — Enzyme bei Bakterien u. Schimmelpilzen (Eijkman) 703. — Gewöhnung d. Hefen an konz. Salzlösungen (Clerfeyt) 704. — Agglutination v. Hefe (Barendrecht) 818. Tyrosinase (Gessard) 819. — Erwiderung an Kutscher (Hahn u. Geret) 942. — Chem. Vorgänge in der abgetöteten Hefezelle (Albert) 1209. — Natur der Enzyme (Bokorny) 1210. — Selbstgärung u. Verflüssigung v. Prefshefe (Harden u. Rowland) 1357.

Die 2 Hauptfermente d. Essigs (Bertrand u. Sazerac) 365. 650. — Vegetation v. Nostoc punctiforme (Bouilhac) 437. — Ein neues Mittel für d. Anaëroben (Martelly) 437. — Milchsäurebakterien der Brennereimaische (Henneberg) 650. — Monilia sitophila, ein technischer Pilz Javas (Went) 650. 785. — Keimung d. Sporen v. Penicillium in feuchter Luft (Lesage) 651. — Glucoproteïne (Lepierre) 651. — Einfl. d. Ozons auf Bakterien (Ransome u. Foulerton) 704. — Oligonitrophile Mikroben (Beijerinck) 785. — Verbreitung säurefester Bacillen (Herr) 785. — Entgegnung auf vorstehende Angaben (Stutzer) 820. — Zers. d. Nitrate u. d. Nitrite durch d. Bakterien (Maassen) 820. — Eiweifsbildende Bakterien (Gerlach u. Vogel) 820. — Unterss. über . . . salpeterzerstörende Bakterien . . . (Jensen) 820. — Tabakfermentation (Loew) 942. — Sterilisierung d. Milch durch Wasserstoffsuperoxyd (Chick) 942. — Pathogene Schizomyceten (Lubenau) 1210. — Agglutination d. Bakterien (Friedberger) 1210. — Können v. lebenden Leukocyten Alexine sezerniert werden? (Trommsdorff) 1211. — Einflufs der Bakterien auf die Knochenzersetzung (Stutzer) 1211. — Widerstandsfähigkeit der Choleravibrionen u. Typhusbacillen gegen niedere Temperaturen (Brehme) 1211. — Baktericide Serumwirkung (Hegeler) 1211.

Desinfiziens Lysoform (Symanski) 651. — Berberin (Mosse u. Tautz) 786. — Vioform (Krecke) 948.

VII. Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Einw. der Kaliindustrieabwässer auf die Flüsse (Rubner u. Schmidtmann) 47. — Peroxyde des Chlors als Sterilisator (Reychler) 438. — Trinkwasserreinigung durch Ozon (Erlwein) 652. — Wassersterilisierung (Krall) 653. — Verunreinigung v. Boden u. Wasser mit Zink (Soltsien) 731. — Abwasserbeseitigung (Zirn) 731. — Hygienische Beurteilung d. Thalsperrenwassers (Kruse) 786. — Reinigung u. Verwertung v. Abfallwassern (Margosches) 1357. — Gewinnung v. keimfreien Trinkw. (Ballner) 1358. — Abwässerkläranlagen (Hill) 1358. — Verunreinigung v. Quellen im Innerstethale u. d. Innerste (Ohlmüller) 1359. — Verunreinigung d. Innerste (Ohlmüller) 1359.

Versuchskläranlage für städtische Abwässer (Ketner, Thiesing u. Baier) 48. — Wrkg. eines Versuchskoksfilters auf d. Spülw. d. städtischen Kläranlage zu Marburg (Dietrich, Schulze u. Gössel) 49. — Zus. d. Spüljauche d. Stadt Odessa (Seliwanoff,

Choina, Motschan u. Bondarew) 817. — Reinigung d. Schmutzwässer (Rouchy) 653. 732.
Beurteilung u. Abwehr v. Rauchschäden (Wislicenus) 438. — Waldluftunters. (Wislicenus) 1089.
Desinfizierende Wandanstriche (Jacobitz) 49.
Desinfektion d. Trinkw. (Hünermann u. Deiter) 818. — Wasserreinigung mittels Brom (Schüder) 818. — Desinfizierende Eigenschaften d. Peroxole (Beck) 818. — Infektionsfähigkeit u. Desinfektion v. gebrauchten Büchern (Krausz) 818. — Experimentalunters. über Händedesinfektion (Paul u. Sarway) 654. — Das Desinfektionsmittel u. Desodorisationsmittel Sanatolyn (Gruber u. Hamburg) 787. — Pasteurisieren d. Rahms (Herr) 787.
Unterscheidung gekochter u. ungekochter Milch (Middelton) 782. — App. z. Pasteurisieren der Milch (Hippius) 782. — Wrkg. d. Gefrierens auf d. Milch (Bordas u. de Raczkowski) 1359.
Wechselnde Zus. d. Butter (Van Ryn) 438. — Vork. v. Tuberkelbacillen in d. Butter (Herr u. Beninde) 788. — Schmalzbutterbereitung mit Hilfe d. „Thermophorkessels“ (Ripper) 894.
Sitogen (Beythien) 50. — Zusatz v. Natriumsulfit zu Hack- u. Schabefleisch (Janke) 943. — Konservierung u. Keimzahlen d. Hackfleisches (Stroscher) 1236. — Nährwert d. Leims (Krummacher) 1237. — Unterscheidung d. Fleisches verschiedener Tiere (Uhlenhut) 1359.
Gesundheitsschädlichkeit der Borsäure (Kister) 819. — Gesättigtes Kalkwasser zum Konservieren v. Eiern (Shutt) 819. — Zulässigkeit d. Borsäure zur Nahrungsmittelkonservierung (Lebbin) 948.
Ein neues Stärkepräparat für Konfituren u. Crème (Frehse) 319. — Fadenziehendes Brot (Svoboda) 944.
Kalf room (Boeckhout) 822. — Honig v. citronengelber Farbe (Ley) 894. — Untersuchung und Beurteilung der Eierteigwaren (Mansfeld) 1090. — Kindermehle (Süss) 1237.
Wrkg. d. Oxydase bei d. Darst. v. käuflichem Thee (Asö) 894. — Bestandteile d. Kaffeesamen (Graf) 1237.
Die patentierten Hafergrütsen (Chlopin) 50. — Das Nori aus Japan (Oshima u. Tollens) 51. — Zus. u. Nährwert d. wichtigsten Gemüse (Balland) 439. — Plantose (Roos) 439. — Nährwert d. Galaktogens u. einiger Kakaosorten (Lebbin) 944. — Kochsalzsurrogat d. Negerstämme im Sudan (v. Bunge) 1090. — Normales Vork. von Salicylsäure in Erdbeeren (Portes u. Desmoulières) 1360.
Zulässigkeit schwefligsaurer Salze in Nahrungsmitteln (Lebbin u. Kallmann) 944. — Fälschungen in Holland (Lam) 1238. — Fälschungen in Deutschland (Fischer) 1238.
Gefärbter u. gefälschter Honig (Heckmann) 819. — Fälschungen in Nordbrasilien (Ackermann) 439. — Fälschungen in Österreich (Mansfeld) 439. 822. — Fälschungen in Deutschland (Beythien) 439. — Fälschungen in Holland (Van Hamel Roos u. Harmens) 440. — Verfälschung v. Speiseteig (Grimaldi) 733. — Verfälschung d. Pfeffers (Grimaldi) 822. — Fälschungen auf Malta (Zammit) 824.
Best. d. spez. Gew. d. Milchplasmas (Gutzeit) 744.

VIII. Medizinische Chemie.

Acetonglykosurie (Müller) 440. — Strophantinwrkg. (Schulz) 440. — Plasmolyse (Vandevelde) 440. — Chem. Beiträge zur Silbertherapie (Kunz-Krause) 441. — Krystallin. Immunisierungsprod. (Buchner u. Geret) 704. 1027. — Einfl. des Urotropins auf d. Darmfäulnis (Loebisch) 705. — Flüssigkeit von einer Nierengeschwulst (Patein u. Poyou) 705. — Chinasäure u. Gicht (de la Camp) 705. — Katgut (Debudy) 788. — Bekämpfung d. Tuberkulose (Koch) 788. — Diagnostische Bedeutung d. Rhodanrk. d. Mundspeichels bei Ohrenerkrankungen (Jürgens) 1027. — Verteilung des Chloralhydrats u. Acetons im Organismus (Archangelsky) 1028. — Ausscheidung des Quecksilbers im Harn bei Merkuriolbehandlung (Farup) 1028. — Lokalisation u. Verbrennung d. Antimons im Organismus (Pouchet) 1028. — Vork. von echtem Pepton im Harn (Ito) 1212. — Umwandlung d. Jodoforms in freies Jod (Altenberg) 1212. — Stoffwechselvers. bei akuter Gicht (Vogt) 1212. — Ausscheidung d. Kakodylsäure u. deren

Nachw. in Vergiftungsfällen (Vitali) 1212. — Darmfäulnis bei Gallenabschlufs vom Darme (Böhm) 1218. — Alkaptonurie (Mittelbach) 1218. — Giftspinnen (Kobert) 1360. — Nebennierendiabetes (Blum) 1360.

IX. Pharmazeutische Chemie.

Prüfung u. Eigenschaften d. natürl. Vaseline (Hoehnel) 51. 53. — Der Titer u. das spez. Gew. d. reinen Salzsäure (Schmatolla) 53. — Gehalt natürl. Eisenwässer an gelöstem Eisen (Binz) 365. — Kultur u. Fabrikation v. Thee in Britisch-Indien u. Ceylon (Schulte im Hofe) 365. — Chem. Natur d. Ricins (Jacoby) 366. — Medikamente u. Oxydasen (Carles) 654. — Spiritus formicarum (Kühl) 654. — Biolog. Unters. v. natürl. Eisenwässern (Adler) 654. — Sublimatgehalt v. Kalomeltabletten (Uts) 733. — Tropfstäbe (Eschbaum) 733. — Asterollösungen (Schwarz) 864. — Analyse von Pepsinen (Venturini und Cotta) 1123. — Mussierende Limonade mit Magnesiumcitrat (Schmidt) 1361.

Purgatol (Ewald) 54. — Antipyrin, seine Salze u. Derivate (Springer) 54. — Neue Arzneimittel 54. 366. 655. 734. 864. 865. 1123. 1361. 1362. — Roborat (Zellner) 367; (Schürmayer) 1124. — Roborin (Kassner) 367. — Solvosalkalium u. Solvosallithium (Kerkhof) 734. — Bacillol u. Lysofoem (Cramer) 1123. — Antipyrinnitroprussiat, Antipyrinferro- und -ferricyanid (Schuyten) 1362. — Eisenhaloidverbb. des Antipyrins (Schuyten) 1362.

X. Agrikulturchemie.

Ein Glashaus mit fahrbarem Dach u. beweglichen Seitenwänden (Ulbricht) 867. — Samenfarbe u. Samenschwere in einzelnen Köpfen bei Rotklee (Fruwirth) 367. 554.

Unterss. über Moorlandwässer (Ackroyd) 222. — Zustände d. Aluminiums in den Ackererden (Schloesing) 222. — Drainwässer u. Salzmoräste d. Rieselfelder d. Stadt Odessa (Seliwanoff) 368. — Humussäuren in Mineralböden (Immendorff) 554. — Alinit (Tacke) 555. — Alinitfrage (Schulze) 555. — Düngebedürfnis der Böden (Schulze) 735. — Zerss. und Umsetzungen von Stickstoffverbb. im Boden durch niedere Organismen (Krüger u. Scheidewind) 824. — Best. von Humus in d. Ackererde (Bieler u. Asō) 895. — Drainagewasser (Creydt, v. Seelhorst u. Wilms) 1091. — Temperatur u. Feuchtigkeitsverhältnisse eines Lehmbodens (v. Seelhorst) 1091. — Assimilation d. freien Stickstoffs durch Bodenbakterien (Kühn) 1124. — Vorteilhafter Gehalt an Pflanzennährstoffen im Boden (Snyder) 1363.

Verwendbarkeit d. Meerw. zur Bereitung d. Kupferkalkbrühe (Gnozdenović) 222. — Auftreten v. freiem Jod im Chilesalpeter (Dafert u. Halla) 368. — Nitrifikation einiger Düngemittel (Withers u. Fraps) 368. — Düngungsvers. mit verschiedenen Stickstoffdüngern (Schulze) 555. — Verss. mit Fäkalien (Krenz u. Gerlach) 556. — Prüfung verschiedener Kalisalze (Schulze) 556. — Benutzung d. verdorbenen Weins als Dünger (Garrigou) 735. — Mischungen v. Martinschlacke und entleimtem Knochenmehl als Surrogat für Thomasschlacke (Dafert u. Pilz) 895. — Düngewert d. Ammoniaksalzes (Wagner) 1124.

Düngungsvers. mit Rohphosphat (Dafert) 223. — Wrkg. d. Kalisalze auf d. Entwickelung d. Gerste (Stoklasa u. Pitra) 223. — App. zur quantitativen Befeuchtung d. Keimbetten bei Samenprüfungen (Nobbe) 369. — Variationen d. Nährstoffgehalte bei d. Hasen (Atterberg) 369. — Die Kulturpflanze u. organ. Stickstoffverbb. (Thomson) 556. — Irispflanze (Somma) 735. — Die Versuchsfelder zu

Grignon i. J. 1899 (Dehérain) 786. — Wrkg. verschiedener Kalk- u. Magnesiaverbb. (Meyer) 825. — Aufnahme von Stickstoff u. Phosphorsäure durch verschiedene Kulturpflanzen (Bieler u. Asö) 895. — Düngungsvers. auf schwerem Marschboden zu Pferdebohnen u. Gerste (Lilienthal) 1125. — Düngungsverss. mit Chilesalpeter (Kulisch) 1125. — Düngungsversuche (Sebelien) 1125. 1126. — Gerstensortenanbauverss. (Hanamann) 1126.

Erbsen, Bohnen, Wicken u. deren Müllereiprodd. (Koehler) 369. — Chem. Zus. u. Nährwert d. Malzkeime u. Trockenrückstände gekeimter Gerste (Scarafia) 736. — Weintrester als Tierfutter (Guerrieri) 737. — Zers. d. Futter- u. Nahrungsmittel durch Kleinwesen (König, Spieckermann und Bremer) 825.

Fütterungsversuche mit Melasse und Torfmehl (Kellner, Zahn und v. Gillern) 369. — Fütterungsversuche mit Milchschafen und Ziegen (Beger, Doll, Fingerling, Hancke, Sieglin, Zielsdorff, Morgen) 1363.

XI. Mineralogische und geologische Chemie.

Mineralogische Chemie.

Best. d. Schmelzpunkte bei Mineralien u. Gesteinen (Doelter) 737. — Schmelzbarkeit d. Mineralien (Doelter) 826. — Löslichkeit von natürl. Silikaten (Steiger) 1364.

Mineralien von Rocca Rossa (Zambonini) 655. — Mikrostruktur künstl. u. natürl. Kieselsäuregallerten (Bütschli) 789. — Geschwindigkeit d. Wachstums u. der Auflsg. d. Krystallflächen (Wulff) 827. — Relative Wachstumgeschwindigkeit der Krystallflächen (Weyberg) 828. — Zus. d. konzentrischen Wachstumszonen gewisser Plagioklase (Duparc u. Pearce) 944.

Gold- und Silbertelluride aus Australien (Carnot) 141. — Stokesit, ein neues Zinnmineral (Hutchinson) 141. — Mohawkit (Richards) 224. — Triplit v. Wien und Cyrillhof in Mähren u. seine Zersetzungsprodd. (Kovař u. Slavik) 224. — Hamlinit, Florenzit u. Plumbogummit, Beudantit und Svanbergiot (Prior) 225. — Mineralvorkommnisse (Farrington) 225. — Mineralog. Beobachtungen im Ural (Sustschinsky) 225. — Mineralien aus d. Nephelinsyenit (Winter) 226. — Beobachtungen am Steenstrupin (Boeggild) 227. — Synthese d. Boronatrocalcits (de Schulten) 370. — Merkwürdiges Mineral v. Casal Brunori bei Rom (Zambonini) 370. — Chem. Rk. zwischen Hauerit u. Metallen (Strüver) 370. — Chem. Rk. d. natürl. Eisensulfide u. d. gediegenen Schwefels auf Kupfer u. Silber (Strüver) 371. — Dolomit u. Magnesit (Vesterberg) 371. — Natürliches Kadmiumoxyd (Neumann u. Wittich) 372. — Ein saures Tripelsalz (Meyerhoffer u. Cottrell) 372. — Asbestvork. v. Alilovci (Grimmer) 372. — Brushit v. d. Insel Mona (Klein) 372. — Vermeintliche italienische Bauxite (Formenti) 498. — Tephroit (Lacroix) 498. — Stilbit u. Farnsit (Manasse) 499. — Industriell verwertbare Mineralien (Gawalowski) 499. — Die Alibert'sche Graphititlagerstätte auf d. Botogolsky-Golez (Jatschewsky) 500. — Mineralog. Notizen (Rogers) 500; (Moses) 828. — Mineralien aus Cetine di Cotorniano presso (Pelloux) 656. — Magnetit im Granit v. Wiesenberg (Neuwirth) 788. — Analyse einiger Pyrite (Butzureanu) 789. — Neues Lager von Gipskrystallen (Butzureanu) 790. — Turjit (Samojloff) 790. — Kleine Diamantkrystalle v. Transvaal (Jeremejeff) 790. — Materialien zur Beurteilung d. chem. Baues d. Kalknatronplagioklase (Tarassenko) 791. 1128. — Smaragd u. Beryll der Uralischen Smaragdgruben (Zemjatschensky) 792. — Diestit (Cumenge) 826. — Cölestin (v. Sustschinsky) 828. — Mineralog. Mitteilungen (Zambonini) 828. — Telluride von Colorado (Palache) 828. — Kentallenit (Hill und Kynaston) 829. — Oktahedrit u. Brookit (Robinson) 865. — Calaverit (Penfield u. Ford) 866. — Mineralien v. Julianehaab (Flink, Boeggild u. Winter) 945. — Apophyllit v. Sulitelma (Hennig) 946. — Mikrolith v. Skogböle (Nordenskjöld) 946. — Übergang d. Mirabilits in Thenardit (Schemtschuschny u. Kurnakoff) 947. — Neue Analyse d. Bucklandits (Antipoff) 947. — Grube v. Skrickerum (Svedmark) 947. — Mineralien v. Klein-Arö u. Ober-Arö (Sjögren) 947. — Mineralien v. Vics bei Bistritz (Kovář) 948.

Riebeckit- u. Ägiringranit v. Rumänien (Mrazek) 948. — Piseker Mineralien (Krejčí) 948. — Vork. d. Korunds in Ungarn (Szádeczky) 948. — Graphit (Barvíř) 948. — Neue Mineralspezies im Granit v. Baveno (Artini) 948. — Opal (Kovář) 948. — Minerale aus der Gegend von Polička (Kovář) 948. — Dunit v. Koswinsky-Kamen (Duparc u. Pearce) 1127. — Ktypeït und Conchit (Vater) 1127. — Künstl. Darst. d. Monetits (de Schulten) 1128. — Einfache Rk. zur Unterscheidung v. Aragonit u. Kalkspat (Meigen) 1128. — Pyrit u. Markasit (Stokes) 1318. — Bildung v. Tachhydrit (Van't Hoff, Kenrick u. Dawson) 1319. — Bildung v. Pseudophit in granitischen Gesteinen (Stadlinger) 1364. — Mischungsgesetz d. Turmaline (Tschermak) 1364. — Pyrit nach Epidot (Döll) 1364. — Die hohlen Sphärolithe vom Yellawstone (Parkinson) 1365. — Manganosphärit, Schwefel, Brookit, Augit u. Pyrit (Busz) 1365. — Mineralogische Notizen (Hillebrandt) 1366. — Sulpharsenide v. Blei (Solly u. Jackson) 1366. — Anorthit v. S. Martino (Zambonini) 1367. — Simonzit u. Glauberitkrystalle v. Hallstadt (Köchlin) 1367.

Geologische Chemie.

Auskrystallisieren komplexer Salzlösungen bei konstanter Temperatur (Van't Hoff) 142. — Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Staßfurter Salzlagers (Van't Hoff, Hinrichsen u. Weigert) 142. — Die Zirkulation von Salz (Ackroyd) 227. — Der Staubfall am 10. u. 11. März 1901 (Svoboda) 228. — Zirkulation d. Salzes (Joly) 738. — Kreislauf des Salzes (Ackroyd) 739. — Nochmals der Staubfall am 10. u. 11. März 1901 (Svoboda) 949.

Anreicherung von Erzgängen (Weed) 228. — Mikroskop. u. chem. Unters. v. Vulkangestein (Rosati) 656. — Foyaitisch-theralitische Eruptivgesteine der Insel Cabo Frio (Wright) 739. 832. — Erzbergbau u. seine Entwickelung (Prašil) 792. — Zwei neue Fundorte v. Raseneisenstein (Van Bemmlen) 793. — Ausscheidung v. Titaneisenerzen in basischen Eruptivgesteinen (Vogt) 829. 1128. — Granit der Pyrenäen (Lacroix) 830. — Ijolithmassiv in Kunsamo (Hackman) 831. — Eruptivgneiße des sächsischen Erzgebirges (Beck) 833. — Absatz einer Kieselsäurefumarole auf Lipari (Colomba) 866. — Ausscheidungsfolge d. Silikate in vulkanischen Gesteinen (Joly) 866. — Petroleumeinschlüsse im Muschelkalk v. Roth-Malsch in Baden (Engler u. Albrecht) 867. — Gesteine u. Fossilien der Chataminseln (Dieseldorff) 949. — Denudation in süßem u. salzigem W. (Joly) 949. — Einschlüsse von Granitvesuvianfels in d. Serpentin d. Paringumassivs (Munteanu-Murgoci) 1319. — Gneißfältelung im alpinen Zentralmassiv (Heim) 1319.

Retinit in Thessalien (Zengelis) 833. — Bildung von fossilen Kohlen (Stein) 950.

Die Eisenwässer von Tsagesi (Dambergis) 143. — Aluminium in d. Mineralwässern (Parmentier) 144. — Mineralquellen von Vichy (Mallat) 144. — Baryt in Mineralwässern (Carles) 229. — Intermittierende Quelle von Vesse (Parmentier) 501. — Alkalische Wässer aus d. Kalk (Fischer) 739. — Die Therme von Monfalcone (Ludwig u. Panzer) 740. — Krystallinische Form der in Odessa am 30. Mai 1899 gefallenen Hagelkörner (Sidorenko) 793. — Jodquellen bei Tölz (Rothpletz) 833. — Organ. Jod in Jodbromwässern (Montanari) 951. — Schwefelquellen v. Vernet-les-Bains (Ferrer) 1319. — Bakterien d. Salzsoole u. d. Schlammes d. Kujalnik-Limans (Silberberg u. Weinberg) 1367. — Limanschlamm (Doss) 1368.

Die Brunnengase in den Niederlanden (Lorié) 500. — Stickstoff u. Helium in Uranmineralien (Kohlschütter) 656. — Der „rote Schnee“ (gefallen am 11/3. 1901) (Ippen) 1129.

Meteorit v. Lançon (Meunier) 834. — Das erste mährische Meteoreisen v. Alt-Bělá (Smyčka) 951. — Die beim Zomba gefallenen Meteorsteine (Fletcher) 951.

XII. Analytische Chemie.

Allgemeines.

Cyanverbb. d. Silbers u. Kupfers in der Gewichtsanalyse (Brunck) 144. — Tabellen zur Berechnung quantitativer chem. Analysen (Sartori) 320. — Indirekte Wägung v. Niederschlägen (Thatcher) 896.

Apparate.

Best. d. W. in Gemischen v. organ. Stoffen u. Natriumbicarbonat (König) 145. — App. zur Fettbest. (Wheeler u. Hartwell) 373. — Gasvolumeter (Marpmann) 657. — Verfahren u. App. zur exakten Veraschung (Wislicenus) 706. — App. zur Entnahme von Wasserproben aus großen Tiefen (Praum) 706. — Kohlenstoffbest. in Stahl u. Eisen (Schmitz) 707. — Best. d. Hämoglobingehaltes im Blute (Gärtner) 1091.

Reagenzien.

Phenolphtaleïn als Indikator bei d. Sättigungsanalyse (Jungclaussen) 145. 441. 740. — Apparat zur Darst. einer gesättigten H_2S-Lsg. (Perkin) 229. — Darst. von $^1/_{10}$-, $^1/_5$- etc. normal Salz- oder Salpetersäure (Meade) 320. — Neue Reagenspapiere (Dieterich) 557. — Rhodankalium als Indikator bei d. Reduktion von Eisenoxyd- zu Eisenoxydulverbb. (Ebeling) 740. — Reagenspapier (Chem. Fabr. Helfenberg) 752*. — Gebrauch v. Indikatoren bei künstlicher Beleuchtung (Kufferath) 867. — Neue Form von Reagenspapier (Dieterich) 1177. — Anw. des Kaliumpercarbonats als Ersatz für Wasserstoffperoxyd (Treadwell) 1275.

Optische Analyse.

Refraktion wss. Kohlehydratlsgg. (Stolle) 55. — Blutspektralreaktionen bei Gegenwart von Formaldehyd (Tollens) 55. — Spektralrkk. d. Methylfurfurols (Oshima u. Tollens) 55. — Messung d. Rotationsverm. d. Zuckers (Pellat) 442. 1092. — Empfindlichkeit d. spektralanalyt. Reaktionen (Schuler) 557. — Best. des Brechungsindex v. ätherischen Ölen (Utz) 1130. — Optische Methode zur Best. v. Alkohol und Extrakt im Bier (Ling und Pope) 1130.

Elementaranalyse.

Heizwertbest. (Langbein) 56. — Heizwertbest. d. Gase (Hempel) 442. — Best. d. Heizwertes v. Brennstoffen (Lunge) 658. — Heizwertbest. d. Brennmaterialien (Hempel) 1275.

Gasanalyse.

Methodik d. Gasanalyse (Samojloff u. Judin) 229. — Gasanalyse (Berthelot) 599. 600.

Bodenanalyse.
Futtermittelanalyse.

Best. d. Trockensubstanz in Bodenproben (Puchner) 373. — Rasche Best. d. Nitrate in d. Böden (Montanari) 793. — Methode d. Düngeranalyse (Pellet) 1177.

Wasseranalyse.

Nachw. und Best. der Nitrate in Trinkw. (Cazeneuve u. Défournel) 231. — Fehler bei d. Best. d. organ. Substanzen in Trinkw. (Soltsien) 231. — Best. d. Ammoniaks, der Salpeter- und salpetrigen Säure in Wasser (Winkler) 442. — Best. d. CO_2 in Wasser (Ellms u. Beneker) 557. — Best. d. Schwefelsäure (Winkler) 707. — Best. der in natürl. Wassern gelösten Gase (Winkler) 952. — Gebrauch v. teilweise sterilisierten Milchkulturen zur Beurteilung d. Reinheit d. W. (Richmond) 1218.

Elektrolyse.
Maßsanalyse.

Grundlagen u. Indikatoren d. Sättigungsanalyse (Schmatolla) 56. — Phenolphtaleïn als Indikator (Schmatolla) 558. — Neuer Indikator (Runyan) 558. — Normallaugen u. Indikatoren in d. Acidimetrie (Jungclaussen) 896. — Titration mit Hilfe d. Dialyse (Ganiké) 1092. — Herst. v. Normalsäuren (Hopkins) 1177.

Mikroskopische Analyse.

Methylenblau (Michaelis) 708. — Mikrochem. Nachw. von Alkalien u. Säuren (Emich) 1092. — Mikrochem. Unters. d. Thees (Kley) 1275.

Analyse anorgan. Verbindungen.

Metalloide.

Aus d. Laboratoriumspraxis (Hefelmann) 231.

Best. des im W. gelösten Sauerstoffs (Rideal u. Stewart) 282.
Nachw. v. Schwefel in Benzol (Irwin) 233. — Best. d. Schwefelsäure in Trinkwässern (Hartleb) 32. — Best. d. S in Brennstoffen (Dubois) 659. — Best. des Schwefels in Pyriten etc. (Pellet) 741. — Best. d. Schwefels in Ölen (Jean) 867. — Best. v. Schwefel in Eisen u. Stahl (Noyes u. Helmer) 897. — Gewichtsanalytische Best. d. Tellurs (Gutbier) 953. — Best. d. Schwefels im Eisenkies (Auzenat) 1093. — Best. d. Schwefels u. Phosphors in Eisenhüttenprodd. (Antony) 1177. — Best. v. Persulfaten (Peters u. Moody) 1276.
Best. der Salzsäure des Magens (Einhorn) 659. — Best. von Chlor neben Jod und Brom (Schmatolla) 741. — Best. des Chlorats in d. elektrolytischen Bleichlaugen (Ditz) 794. — Best. d. Chlors in natürl. Wässern (Winkler) 1177.
Fluorgehalt d. Zähne u. Knochen (Jodlbauer) 1093.
Best. d. Wirksamkeit v. organ. Stickstoff in Handelsdüngemitteln (Street) 320. — Bewertung d. Stickstoffs in Knochenmehl (Woy) 374.
Acidimetrie d. Phosphorsäure durch BaO, SrO u. CaO (Cavalier) 146. 867. 1276. — Umwandlung v. Mg-Pyrophosphat in Mg-Pyrosulfophosphat (Pellet) 233. — Best. d. wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten (v. Széll) 374. — Best. d. Phosphorsäure (Pellet) 501. — Best. der Phosphate in Trinkwässern (Lepierre) 867. — Vereinfachung d. Methode d. Phosphorsäurebest. als Phosphorsäure-Molybdänsäureanhydrid nach Meinecke-Woy (Seyda) 868. — Löslichkeit phosphatischer Dünger in organ. Säuren (Sutherst) 1214. — Phosphatanalyse (Passon) 1276. — Unters. künstl. Düngemittel (Kretschmer) 1277.
Modifikation v. Gutzeit's Probe auf Arsen (Dowzard) 146. — Best. kleiner Mengen Arsen in Koks (Archbutt u. Jackson) 233. — Einfl. d. Selens auf Arsenproben (Rosenheim) 234. — Arsenbest. (Fairley) 558. — Die Gutzeit-Probe für Arsen (Bird) 559. — Ggw. von As in redux. Eisen (Peck) 600. — Best. v. As_2O_3 in Parisergrün (Avery u. Beans) 659. — Einw. v. Ammoniumcarbonat auf Schwefelarsen (Vanino u. Griebel) 1178. — Arsen in Kohle u. Koks (Chapman) 1214.
Best. d. Antimonsäure u. mafsanalytische Best. d. Antimons neben Zinn (Rohmer) 146. — Best. kleiner Spuren v. Sb neben As (Denigès) 1214.
Best. v. Cyanid in Ggw. eines Chlorids (Gatehouse) 1215. — Best. v. Cyaniden und Cyanaten (Mellor) 1368.
Quantitative Best. d. Borsäure (Carnielli) 600. — Direkte gewichtsanalytische Best. d. Borsäure (Partheil u. Rose) 1368.
Silikatanalysen (Stoermer) 898; (Schulz) 1215.
Best. von Wasserstoff in Gasgemengen (Phillips) 321. — Fehlerquelle bei der Best. v. Wasserstoff u. Methan (White) 660.

Metalle.

Quantitative Metallfällungen durch organ. Basen (Herz) 56. — Einw. v. Natriumthiosulfat auf Salzlösungen (Norton) 834. 1178.
Eigenschaften u. Best. d. Alkalipersulfate (Moreau) 56. — Kaliumbest. (Schumm) 321. — Nachw. d. Kaliums durch pikrinsaures Natrium (Reichard) 321. — Best. v. Alkalihydraten in Ggw. v. Carbonaten (Ridenour) 741. — Anw. d. Goochtiegel zur Kaliumbest. mittels Platinchlorids (Zöpfchen) 794. — Abscheidung und Best. v. kleinen Mengen Kalium in Salzgemischen (Van Leent) 1178. — Best. d. Alkalinität d. Blutes (Lumière, A. u. L., u. Barbier) 1215. — Best. d. Alkalien in Portlandcement u. natürl. Cementen (Stillman) 1369.
Schmelzsoda d. Zellstofffabriken (Lunge u. Lohöfer) 1277.
Best. v. Cäsium, Rubidium, Kalium und Natrium (Browning) 1093.
Best. d. Ammoniaks in tier. Fl. u. Geweben (Nencki u. Zaleski) 741.
Best. d. Kalkes in Bodenproben (Hotter) 235. — Best. v. Calcium in Ferrosilicium (Gray) 443. — Best. v. Ca, Sr und Ba als Oxalate (Peters) 869.
Okklusion v. Magnesiumoxalat durch Calciumoxalat (Richards, Mac Caffrey und Bisbee) 601.
Best. d. Chromoxyds in Chromoxydbeizen (Hartmann) 375. — Best. v. Chromsäure (Kebler) 708. — Nachw. d. Chromsäure (Cazeneuve) 709. — Nachw. v. Chromsäure durch Wasserstoffsuperoxyd (Reichard) 1179.
Volum. Best. d. Eisens u. d. Zinns mittels Zinnchlorür (Zengelis) 443. — Rhodankalium als Indikator bei d. Reduktion v. Eisenoxyd- zu Oxydulverbb. (Volhard) 660. — Kaliumsulfocyanat als Indikator (de Koninck) 661. 1094. — Analyse v. Wolfram- u. Chromstahl (Mac Kenna) 742. — Best. d. metallischen Eisens im Ferrum reductum (Marquardt) 869. — Reduktion v. Ferrisalzen (Morgan) 869. — Mafsanalytische Best. des Eisens (Schmatolla) 1094. — Einfl. d. Abscheidung auf die Fällung der Ferrosalze (Coppadoro) 1179. — Best. d. Eisens in d. Mosten d. Destillation (Pozzi-Escot)

1180. — Abscheidung d. Eisens (Nicolardot) 1216. — Eisenbest. bei Stoffwechselverss. (Neumann) 1369.
Best. v. Zink mit Jodlsg. (Knaps) 321. — Best. geringer Mengen Zink in Spateisenstein (Flath) 375. — Volum. Best. v. Zink (Walker) 661.
Best. v. Mn in Ferromangan u. Nickel in Stahl (Norris) 444. — Best. v. Mangan (Boiling) 661. — Best. v. Kaliumpermanganat mittels Natriumhyposulfit (Alander) 1180. — Maſsanalytische Best. d. Mangans (Ramage) 1216. — Manganbest. (v. Knorre) 1278.
Trennung v. Kobalt u. Nickel (Balachowsky) 235.
Nachw. geringer Mengen Nickel neben Kobalt (Ditz) 870.
Elektrolytische Methode angewandt auf das Uran (Kollock u. Smith) 795. — Trennung u. Best. des Urans (Kern) 1180.
Volum. Best. d. Bleisuperoxyds in d. Mennige (Liebig jr.) 743.
Elektrolytische Trennung d. Quecksilbers v. Kupfer (Spare u. Smith) 795. — Nachw. v. Quecksilber im Harn (Bardach) 953. — Best. d. Quecksilbers. (Meillère) 1130. — Best. v. Quecksilber, Kupfer u. Zink (Cohn) 1279.
Best. v. Ag in schwefelhaltigem Mineral (Hollard) 501. — Fällung u. Trennung von Silber auf elektrolytischem Wege (Fulweiler u. Smith) 870.
Analyse v. Kupfer (Truchot) 743.
Quantitative Best. d. Kadmiums (Miller u. Page) 1181.
Trennung von Wolfram- u. Kieselsäure (Wells u. Metzger) 322.
Elektrolytische Best. v. Mo (Kollock und Smith) 898.
Nachw. v. Zinn (Schmatolla) 57. — Fällung d. Zinns aus seinen Sulfosalzen (Ost u. Klapproth) 743.
Unters. v. Goldmineralien (Smith) 709. 870. — Analysen v. Büffel- u. Schafbutter, sowie v. Schweinefett u. Wallnuſsöl aus Bulgarien (Petkow) 898.
Best. d. Platins u. Iridiums (Leidié und Quennessen) 1094.

Analyse organischer Verbindungen.

Reagenzien.

Beeinflussung d. Ehrlich'schen Diazork. (Burghart) 57. — Formalinschwefelsäure als Reagens auf Alkaloide (Elias) 57. — Silikowolframsäure als Reagens auf die Alkaloide des Harns (Guillemard) 235. — Salicylsulfonsäure als Eiweiſsreagens (Roch) 445. — Einfl. einiger Subst. auf d. Trommer'sche Probe (Cipollina) 709. — Scharfer Indikator zur Titration dunkler Fette (Freundlich) 1094.

Reaktionen.

Florence's Krystalle (Bocarius) 58. — Neue Zuckerrk. (Sollmann) 147. — Neue Farbenrk. auf Amygdalin (Deacon) 286. — Unters. d. Isopursäurerk. an Salzen d. Cyanwasserstoffsäuren (Reichard) 822. — Eine mikrochem. Rk. auf Atropin (Schoorl) 560. — Rk. auf Mannit (Bettink) 1320. — Dimethylaminobenzaldehydrk. (Clemens) 1320. — Charakteristische Rk. d. Morphins (Fleury) 1370.

Prüfung.

Saccharin-Prüfung (Glücksmann) 58. — Albumine, Syntonine, Albumosen u. Peptone (Bilteryst) 502. — Die Maumené-Probe für Öle (Mitchell) 560. — Opiumprüfung (Stevens) 561. — Prüfung d. Nahrungsmittel auf Schimmel (Thiele) 871. — Fruchtsäfte (Spaeth) 1239. — Nachw. v. Benzoësäure in Nahrungsmitteln (de Brevans) 1370.

Nachweis.

Erhitzung der Pflanzenöle (Tortelli und Ruggeri) 59. — Nachw. v. Salicylsäure in Weinen (Mastbaum) 59. 446. — Nachw. v. Alkaloiden, Glykosiden u. Bitterstoffen (Proelss) 236. 503. — Nachw. v. Bierhefe in Preſshefe nach Bau (Langfurth) 236. 744. — Nachw. v. Sesamöl in Schokolade (Possetto) 236. — Nachw. geringster Eiweiſsspuren im Harn (Praum) 322. — Vork. u. Nachw. v. freiem Cyan im Leuchtgas (Kunz-Krause) 323. — Das käufliche Wasserstoffsuperoxyd (Arth) 445. — Nachw. d. Salicylsäure im Wein (Ferreira da Silva) 446. 503. — Nachw. d. Glykogens in Hefezellen (Braun) 446. — Unterscheidung von Menschen- und Tierblut (Ziemke) 491. 954. — Nachw. v. Methylalkohol bei Gegenw. v. Äthylalkohol (Prescott) 562. — Nachw. von Mineralöl in Harzöl (Holde) 563. — Nachw. v. Cumarin u. Theïn (Nestler) 601. — Nachw. von pflanzl. Eiweiſs (Kowarski) 710. — Mehl u. Grütze bei d. Ernährung (Cartes) 733. — Nachw. v. Amidozucker (Steudel) 743. — Forens. Nachw. v. Menschen- u. Tierblut (Uhlenhuth) 744. — Nachw. d. Alkaloide auf mikrochemischem Wege (Pozzi-Escot) 744. — Vermeintliche Darst. v. H_2O_2 durch Oxalsäure (Nicolle) 834. — Nachw. v. Cocosfett in Butter (Ranwez) 835. — Nachw. d. Margarine in Butter (Annató) 836. — Saccharin (Spica) 871. — Nachw. v. Kirschsaft in anderen Fruchtsäften,

sowie v. Kirschwein im Rotwein 899. — Nachw. v. Blutspuren (Schulz) 954. — Nachw. v. Saccharin (Wirthle) 957. Nachw. v. Sesamöl (Soltsien) 1095. — Jodoformnachweis und Jodoformzers. (Schmidt) 1095. — Nachw. v. Jodoform (Schmidt) 1095. — Sesamölrkk. bei Butteruntersu. (Annatò) 1095. — Vork. u. Nachweis v. Sesamöl im Arachisöle d. Handels (Soltsien) 1096. — Ist die Sesamölrk. einer Butter beweisend für das Vorliegen einer Fälschung? (Reinsch) 1096. — Nachw. von Fälschungen mit Margarine durch d. Sesamölrk. (Bremer) 1096. — Harnindican (Strzyżowski) 1181. — Analyse v. Petroleumäthern (Balbiano und Paolini) 1182. — Nachw. d. Harnpeptons (Cerny) 1216. — Nachw. von Fälschungen mit Margarine durch d. Sesamölrk. (Soltsien) 1240. — Nachw. v. Sesamöl (Ranwez) 1240. — Nachw. v. Rohrzucker und Glucosiden in Gewächsen (Bourquelot) 1241. — Nachw. v. Cocaïn (Proelss) 1321. — Unterscheidung v. Eisencitrat vom Eisenkaliumtartrat (Fiora) 1322. — Wert d. alkalischen Hämatoporphyrins f. d. forensischen Blutnachw. (Ziemke) 1322. — Nachw. u. Best. v. Methylalkohol im Formol (Duyk) 1370.

Quantitative Bestimmungen.

Best. d. fremden, flüchtigen Bestandteile nitroglycerinhaltiger Sprengstoffe (Dupré) 328. — Saccharimetrie u. Alkoholometrie (v. Lorenz) 237.

Best. v. Phosphor u. Schwefel in Acetylen (Eitner u. Keppeler) 662. — Best. von Cyaniden u. Cyanaten neben einander (Victor) 710. — Löslichkeit v. Metalloxyden in Na-, bezw. Ammoniumsalicylat, u. Darst. des Natrium-Kupfersalicylats (Wolff) 710. — Bromierungs. u. Jodierungszahlen der Eiweißkörper (Vaubel) 711. — Formaldehydbestimmung (Peska) 871; (Craig) 899; (Blank u. Finkenbeiner) 954; (Vanino u. Seitter) 1217. — Best. d. Morphins im Opium durch Chlorsilberammoniak (Richard) 957. — Best. des Glycerins (Zeisel und Fanto) 1131. — Nachw. u. Best. d. Salicylsäure (Pellet) 1217. — Irrtümer in d. Best. d. flüchtigen SS. d. Weine (Curtel) 1217. — Nachw. von Oxalsäure in Wasserstoffsuperoxyd (Roche) 1279. — Best. d. Stärke in d. Getreidesamen (Lindet) 1322. — Analyse d. Weinsteins (Quantin) 503. 744. — Jodbest. in Jodol (Sjollema) 563. — Best. des Cyansäure (Herting) 237. — Annähernde Best. von Formaldehyd in Milch (Liverseege) 237. — Best des Cocaïns u. des Dijodococaïnjodhydrats (Garsed u. Collie) 147. — Best. d. Nitrocellulose in Schießbaumwolle u. rauchlosem Pulver (Quinan) 147. — Analyse v. Futtermitteln (Browne jr. u. Beistle) 147. — Nachw. von Saccharin in Nahrungsmitteln (Défournel) 60. — Nachw. v. Carbolsäure (Manseau) 60. — Neue Methoden zum qualitativen Nachw. u. zur quantitativen Best. d. Carbolsäure 60.

Analyse von Hafermehl (Dyer) 238. — Best. kleinster Zuckermengen im Harn (Raimann) 328. — Best. d. Pentosane (Fraps) 324. — Rasche Best. d. Zuckers in Rüben (Hiltner und Thatcher) 324. — Refraktion wss. Kolehydratlsgg. (Strohmer) 375. — Best. d. Glykogens (Bujard) 886. — Nickelsalze als Regenzien für reduzierende Zucker (Duyk) 1217. — Preisausschreiben für Honig 1280.

Nachweis und Best. von Präservativen in Milch (Blyth) 238. — Die Backhaus'sche Kindermilch (Olig) 239. — Formaldehyd in d. Milch (Bitteryst) 504. — Best. d. Laktose in d. Milch (Riegler) 872. — Schwefelsäureprobe für Formaldehyd in Milch (Liebert) 900. — Nachw. einer Erhitzung d. Milch (Siegfeld) 1323. — Berechnung der Verdünnung u. gleichzeitigen Entrahmung der Milch (Génin) 1370. — Schnelle Best. d. Fettgehaltes d. Milch (Proelss) 1371.

Einfl. der Fütterung u. der Witterung auf Butter (Swaving) 375. — Butterfett (Partheil) 504. — Best. der Acidität in Futtermittelfetten (Loges u. Mühle) 711.

Beurteilung der Butter auf Grund der Reichert-Meissl'schen Zahl (Siegfeld) 61 — Gehalt der holländischen Butter an flüchtigen Fettsäuren (Racine) 61. — Best. des Salzgehaltes in der Butter. (Orzechowski) 239. — Vorprüfung der Molkereiprodd. auf Verfälschung mit Margarine durch die Sesamölrk. (Bremer) 955.

App. zur gleichzeitigen Best. d. Fettes u. d. W. in d. Butter (Poda) 62. — Best. d. Fettes in d. Molkereiprodd. (Lindet) 147. — Ermittelung d. Verseifungszahl der Fette (Schmatolla) 239. — Die v. Hübl'sche Jodlsg. (Kitt) 325. — Quantitative Abscheidung v. Cholesterinen aus Fetten (Ritter) 1097. — Unters. von trocknenden Ölen u. Ölen v. Seetieren (Halphen) 1097. 1323. — Anw. v. Jodmonobromid bei d. Analyse v. Fetten u. Ölen (Hanuš) 1217. — Best. d. Jodzahl d. Fette (Jungclaussen) 1324.

Best. d. Alkohols in Äthyläther (Freyer) 900.

Wertbest. v. Spiritus saponatus (Schmatolla) 745. — Unters. v. Trester- u. Zwetschgenbrauntwein (Zega) 955.

Mitteilungen aus der analytischen Praxis (Windisch) 240. 325. — Best. d. flüch-

tigen Säuren und d. Chloride im Wein (Kleiber) 240. — Unters. reiner Naturweine (Windisch) 504. — Best. d. Milchsäure in Wein (Kunz) 601. — Nachweis v. Salicylsäure im Wein (Pellet) 662. — Ggw. von Salicylsäure in natürl. Wein (Pellet) 663. — Nachw. v. Citronensäure im Wein (Spica) 745. — Zus. u. Beurteilung v. auf verschiedene Art bereiteten Weinen u. weinähnlichen Getränken (Kelhofer) 955. — Best. der flüchtigen Säuren des Weines (Rocques u. Sellier) 1371.

Prüfung käuflicher Malzextrakte (Sykes u. Mitchell) 872. — Nachw. künstl. Süfsstoffe im Bier (Sartori) 1280.

Peptonnachweis im Harn und in Fäzes (Freund) 505. — Graphische Darst. der Harnanalysen (Jaboin) 505. — Best. d. Harnstoffs im Harn (Folin) 506. — Best. d. Ammoniaks im Harn (Folin) 506. — Quantitative Best. d. Harnsäure im Harn (Folin u. Shaffer) 507. — Säuregehalt d. Harns (Joulie) 603. — Kjeldahl's Best. d. Harns (Jolles) 663. — Best. d. β-Oxybuttersäure im Harn (Bergell) 873. — Best. d. Harnstoffs im Harn (Long) 900. — Best. d. Harnsäure im Harn (Jolles) 1324. — Best. d. Harnstoffs vermittelst Calciumhypochlorid (Bräutigam) 1371.

Best. d. Nikotins (Toth) 507. — Titrieren mit Jodeosin als Indikator (Cohen) 563. — Chinindisulfat (Carlinfanti) 664. — Extraktion v. Morphin (Puckner) 664. — Best. d. Akonitins (Ecalle) 712.

Tanninsubstanz (Sesti) 745.

Unters. u. Zus. v. Citronensäften (Spaeth) 240. — Wertbest. d. Gummi arabicums (Dieterich) 376. — Unters. von Mehl (Zega) 376. — Analyse von Explosivkörpern (Smith) 873.

Gerichtliche Analyse.

Wasserstoffsuperoxyd zu Magenausspülungen bei Blausäurevergiftungen (Merck) 376. — Unters. v. Schrift (Jean) 874. — Zerstörung der organ. Substanzen zum Nachw. v. Mineralgiften (Denigès) 956.

Technische Analyse.

Best. des Erstarrungspunktes v. Paraffin (Kissling) 507. — Technische Analyse und Weichmachen des W. (Giorgis und Feliciani) 507. — Cementprüfung (Klein u. Peckham) 508. — Prüfung v. Trafs (Gary) 563. — Beschlüsse d. im Dienste d. Zuckerindustrie thätigen öffentlichen Chemiker 603. 1131. — Protokoll über d. Prüfung d. Quarzplatten zur Zuckerunters. (Strohmer) 603. — Unters. von Eierteigwaren (Schmid u. Philippe) 604. — Rübenuntersuchungsmethode (Stift) 604. — Teigprobe (Smid u. Büttimann) 605. — Quantitative Best. von W. in Ölen und Fetten (Davis) 665. — Lüftungsprobe für Kloakenabflüsse (Rideal) 712.

XIII. Technische Chemie und Patente.

Allgemeines.

Imprägnieren von Fll. mit Gasen (Vogt) 156*.

Apparate.

Abtreibeapparat (Berl. Anh. Masch.-Akt.-Ges. Berlin) 326*. — Herst. v. Reservoirs für saure oder alkal. Flüssigkeiten (Markfeldt) 665. — Kesselstein (Ridenur) 746. — Quecksilberrotationsluftpumpe (de Mare) 800*. — Herst. haltbaren Reagenspapiers v. großer Empfindlichkeit (Zellner) 1082*. — Aluminothermisches Schweifsverfahren (Goldschmidt) 1131. — Analysen v. Ablagerungen aus Verdampfapp. (Stift) 1132. — Zellstofffabrikation (Schacht) 1219*. — App. zur Kontrolle d. Kalkofenbetriebes (Stiepel) 1280.

Elektrochemie.

App. zur Elektrolyse v. Fll. insbesondere zur Herst. v. Bleichfl. (Schoop) 247*. — Einfl. v. Anodenkohlen auf d. Vorgänge bei d. Alkalichloridelektrolyse (Foerster) 376. — Elektrolytische Hydrierung, Reduktion u. Oxydation organ. Verbb. (Nithack) 715*. — App. zur Elektrolyse v. Alkalisalzlsgg. (Kelvin of Largs) 838*. — Gewinnung v. Ätzkali durch feuerfl. Elektrolyse (Acker) 1098. — Herst. festhaltender, glatter, galvanischer Überzüge (Darmstädter) 1140*. — Elektrode (Carmichaël) 1183*. — App. zur

Elektrolyse v. Alkalisalzen unter Benutzung einer Quecksilberkathode (Kynaston) 1372*.

Technologie des Wassers.

Reinigung v. Schmutzwässern (Gsell) 964*. — Reinigen u. Weichmachen v. Rohwässern (Schierholz) 964*.

Metalloide.

App. zur Verhütung eines Niederschlages v. Feuchtigkeit in Ozonapp. (Siemens u. Halske) 795*.
Industrie d. Schwefels in Sicilien (Jungfleisch) 63. — Darst. v. Schwefelsäureanhydrid (Brieglieb) 151*. — Darst. hochkonzentr. Schwefelsäure (Kessler) 379*. — Darst. v. Schwefelsäure (Potut) 566*. — Kontinuierliche Konzentration v. Schwefelsäure in gufseisernen Gefäfsen (The Clayton Aniline etc.) 838*. — Elektrolytische Darst. v. Hydrosulfiten (Frank) 1099*. — Darst. v. Salzen d. hydroschwefligen Säure in fester Form (Badische) 1100*. — Herst. von Schwefelsäure (Potut) 1183*.
Gewinnung v. chemischreiner Salzsäure (de Haën) 67*. — Darst. schwefelsäurefreier Salzsäure (Scheuer) 748*.
Fabrikation v. Salpetersäure (Volney) 508.
Darst. v. festem Ammoniak (Chem. Fab. Bettenhausen) 1135*. — Abtreibeapp. für Ammoniakw. (Berlin-Anhaltische etc.) 1183*.
Verhüttung v. Arsen, Antimon u. Tellur haltenden Schwefelerzen (The Intractable Ore etc.) 1081*.
Darst. v. Graphit durch d. Acheson-Prozefs (Fitzgerald) 241. — Herst. v. Graphit aus Kohle (Rudolphs u. Härdén) 747*. — Darst. v. Carbiden (Diesler) 902*. — Gewinnung von reinem Graphit (Langbein) 1134*. — Darst. v. cyansaurem Kalium (Stafsfurter chem. Fab.) 1183*. — Darst. v. Cyanalkalien (Dtsch. Gold- u. Silberscheide-Anst.) 1184*.
Hartlöten unter Benutzung d. borsauren Natriums als Flufsmittel (Pick) 1192*. — Darst. v. Bormetallen unter gleichzeitiger Gewinnung v. Calciumcarbid (Baker) 1375*.
Abscheidung d. Fluorsiliciums aus Gasen (Reich) 715*. — Darst. v. Alkalimetasilikat (Crispo u. Mols) 1135*.
Darst. v. Alkalicyanamid (Dtsch. Gold- u. Silberscheide-Anst.) 1100*.

Alkalien und Salze leichter Metalle.

Alkalicyanide (Mascow) 517*.
Darst. v. Soda u. Pottasche mit Hilfe d. elektrischen Stromes (Schollmeyer) 68*. — Darst. v. Soda durch d. Ammoniakprozefs (Bradburn) 241. — Elektrolytische Herst. v. Ätzalkali u. Chlor (Cohn u. Geisenberger) 248*. — Darst. v. Oxyden aus Haloid- od. Sauerstoffsalzen (Besemfelder) 748*. — Erzeugung von Krystallsoda (Künstner) 960*. — Verarbeitung v. Kochsalz auf Soda u. Salzsäure (Jolicard) 1218*.
Darst. v. Cyanalkalien (Grofsmann) 68*. — Darst. löslicher Kalisalze aus Orthoklas (Rhodin) 242. — Reinigen d. Chilesalpeters v. Kaliumperchlorat (Fölsch) 1101*. — Darst. v. Oxyden aus d. betreffenden Haloid- od. Sauerstoffsalzen (Besemfelder) 1218*. — Herst. v. trockenem, in W. leicht löslichem Alkalisilikat (Reim) 1286*. — Darst. v. Schwefelnatrium (Haack) 1372*.
Darst. v. siliciumfreiem Calciumcarbid (Rathenau) 247*. — Carbidindustrie u. ihre Beziehungen zur technischen Chemie (Sandmann) 377. — Darst. v. phosphor- u. schwefelwasserstofffreies Acetylen lieferndem Calciumcarbid (Zühl u. Eisenmann) 1099*.
Herst. v. Strontiumcarbonat aus Strontiumsulfat (Bresler) 248*.
Kaliummagnesiumcarbonat (Salzbergwerk Neu-Stafsfurt) 1219*.
Fabrikation d. Thonerde (Bronn) 746. — Herst. v. Metallüberzügen auf Aluminium (Betts) 1192*. — Aufschliefsung v. Feldspat (Rhodin) 1287*.

Glas- und Thonwaren.

Bleisilikate in ihrer Beziehung zur Töpferwarenfabrikation (Thorpe u. Simmonds) 508. — Email u. Silikate (Kochs und Seyfert) 508.
Käufliches Kupferoxyd (Drawe) 242. — Konst. d. Glases (Jackson u. Rich) 512. — Käufl. Kupferoxyd (Miklosich) 605. — Kupferoxyd für d. Glasfabrikation (Rauter) 605. — Zers. verschieden zusammengesetzter Gläser unter Einw. v. Luft u. Staub (Zschimmer) 836. — Gediegenes Kupfer als färbendes Pigment (Jatschewsky) 1098. — Plastizität u. Adhäsivität d. Glases bei gewöhnlicher Temperatur (Piccard) 1371.
Herst. eines dauernd plastisch bleibenden Modellierthons (Knabe) 156*. — Steinzeugindustrie (Schärtler) 513. — Erwiderung (Thonwarenw. Bettenhausen) 665.

Phosphate, Dünger.

Superphosphat (Akt. Ges. d. Chem. Prod. Pommerensdorf) 519*. — Herstellung

langsam wirkender Düngestoffe (Roth) 1287*.

Cemente, Kitte, Baumaterialien.

Herst. eines vermahlfähigen Rohgemenges für d. Portlandcementfabrikation (Kjeldsen) 156*. — Erhärtungstheorie d. hydraulischen Bindemittel (Zulkowski) 63. 242. 248. 377. 564. 712. — Herst. v. Metallcementen (Iscovesco u. Dworzak) 672*. — Neue Anwendgg. d. Puzzolanen (Leduc) 1098. — Weifskalk wasserhärtend zu machen (Cramer) 1192*. — Herst. v. Magnesiacement (Preufsner) 1244*.
Herst. v. künstl. Marmor (Immobilien- u. Hyp. Kommissionsbank) 904*.

Salze schwerer Metalle.

Darst. v. Eisenoxyduloxyd (Wülfing) 151*. — Darst. basisch schwefelsaurer Titandoppelsalze (Spence) 747*. — Gewinnung technisch reiner Chlorzinlsgg. (Kaeppel) 960*. — Verarbeitung v. Zinksulfatlauge (Taquet) 1031*. — Darst. v. Permanganat mittels Elektrolyse (Griner) 1184*.
Herst. in W. leicht auflösbarer, Metalle nicht angreifender Quecksilberpräparate (Emmel) 80*. — Gewinnung v. Bleioxyd aus Bleiglanz (Fell) 795*. — Elektrolytische Darst. v. Bleisuperoxyd (Chem. Fab. Griesheim) 1101*.
Auslaugen v. Zinnerzen (Brandenburg u. Weyland) 752*.

Metallurgie.

Eisen.

Elektrolytische Darst. v. reinem Eisen aus Eisenchlorür (Merck) 1375*.
Gewinnung d. Titans aus titanhaltigen Eisenerzen (Rossi, Naughton u. Edmonds) 1220*.
Entkohlung v. fl. Roheisen (Storek) 839*. — Konst. d. Hochofenschlacken (Blum) 1132.
Schmiedbares Eisen aus Erzen (Ivanoff) 519*.
Herst. v. Eisen- od. Stahlblech mit einem einseitigen od. beiderseitigen Überzuge v. Kupfer (Martin) 963*. — Härten v. Stahl (Eschmann) 963*.

Übrige unedle Metalle.

Gewinnung v. Zink (Babé u. Tricart) 154*. — Verhüttung v. bleireichen Zinkerzen (Kirckpatrick-Picard) 384*. — Gewinnung v. Zink aus zink- u. bariumhaltigen Kupferschlacken (Chem. Fab. Innerste-Thal) 1288*.
Aufschliefsen v. zink- u. bariumhaltigen Kupferschlacken (Brünjes) 155*.
Herst. v. Aluminium-Magnesiumlegierungen (Dtsch. Magnalium-Ges.) 155*. — Legieren von Magnesium mit Metallen (Aluminium- und Mgnes. F.) 252*. — Herst. v. Kaliumnatriumlegierungen im Vakuum (Jaubert) 252*. — Herst. einer nickelfarbigen Metalllegierung (Ekker u. Krajcsics) 752*. — Wolfram u. Kupfer enthaltende Aluminiumlegierung (Berg) 800*. — Herst. einer silberhaltigen Metalllegierung (Ekker u. Krajcsics) 800*. — Elektrolytische Gewinnung v. Leichtmetallen (Haag) 1288*.

Edle Metalle.

Verarbeitung der Metalle.

Reduktionsversilberung (Göttig) 378.
Glühen v. Gegenständen aus oxydierbarem Metall (Möller) 1376*.

Zuckerfabrikation.

Chemische Studie über d. Samenrübe (Gerbidon) 64. — Zuckerrüben (Trowbridge) 147. — Zuckerrüben in Alkaliböden (Myers) 248. — Pilze der Rübenknäule (Bubak) 747.
Verarbeitung d. braunen Abfalllaugen d. Melassentzuckerung (Besemfelder) 68*. — Best. d. Alkalität u. Acidität in d. Zuckerfabrikationsprodd. (Stauko) 378. Die ätherlöslichen Säuren d. Melasseschlempe (Herzfeld) 836. — Extraktion v. Zucker mittels Elektrizität (Schwerin) 1244*.

Kohlehydrate.

Ausbeute des Mehls an Brot (Balland) 606.

Produkte der Gärung.

Identifizierung d. renaturierten Spiritus (Raikow u. Schtarbanow) 64.
Die Farbe d. Bieres u. die Hefe (Will) 714. 837. 874. 1098. — Pentosangehalt d. Gerste u. d. Malzes (Windisch und Hasse) 1098. — Vork. v. Arsen in Zuckern, Malz u. Bier (Newlands u. Ling) 1132. — Prüfung v. Brennstoffen zur Malzbereitung (Ling u. Newland) 1133.
Krankheiten u. Fehler beim Weine (Heinze) 378. — Gipsen d. Weines (Carles) 874. — Säureabnahme im Wein u. der dabei stattfindende Gärungsprozefs (Seifert) 1133. — Fluorhaltige Moste u. Weine (Windisch) 1281. — Zus. d. Weifsweine v. Sauternes (Rocques) 1282. — Weinstatistik (Sonntag) 1282. — Zus. d. süfsen Rosinenweine (Schneegans) 1282.

Essigessenz (Frobenius) 66. Protoplasma d. Hefe (Force Société anonyme, Auvers) 328*. — Analyse d. Absinths (Hubert) 1283.

Fette und Wachs.

Margarine, welche bräunt u. schäumt (Wallenstein) 148. — Buchdruckerschwärze (Pollatschek) 148. — Phytosteringehalt d. Olivenöls (Soltsien) 243. Candlenußöl (Lewkowitsch) 665. — Trenn. d. Öle v. d. flüchtig. Lösungsmitteln (Metzger) 665. 837. — Pflanzenbutter (Possetto) 713. — Fortschritte d. Margarinefabrikation (Pollatschek) 1283. — Leinöl u. seine Verfälschungen (Mac Ilhiney) 1283. — Russische Öle u. Fette (Shukoff) 1284. — Japantalg (Bernheimer u. Schiff) 1284. — Acidifikation d. Fettsäuren (Kassler) 666.

Organische Präparate verschiedener Art.

Verbesserungen in d. Acetonfabrikation (Bechert) 67. — Darst. v. Carbonyldiphenylglycinestern (Badische) 68*. — Darst. v. Kondensationsprodd. aus p-Nitrosoverbb. tertiärer aromatischer Amine u. Toluol-, bezw. Xylolderivv. (Sachs) 69*. — Darst. chlorhaltiger Aldehydderivv. (Fabenfabriken) 69*. — Darst. v. Kondensationsprodd. aus aromatischen Nitrosoverbb. u. Methylenverbb. (Sachs) 70*. — Darst. v. m-Amidotolyloxaminsulfosäuren (Schöllkopf, Hartford & Hanna Co.) 70* — Darst. v. Acetaten aromatischer Aldehyde (Farbenfabriken) 70*. — Darst. v. Homologen d. Xanthins (Boehringer & Söhne) 71*. — Bearbeitung v. Kleber u. kleberhaltigem Material (Sarason) 72*. — Darst. v. Alkalimetallverbb. cyklischer Amidoketone (Merck) 72*. — Darst. neuer Basen aus Anhydroformaldehydanilin u. seinen Homologen (Erdmann) 72*. — Darst. luftbeständiger Kohlensäurederivv. d. Indigoweiß (Badische) 73*. — Darst. v. Phenylglycin-o-carbonsäure (Vorländer und v. Schilling) 73* — Darst. v. mono- u. dialkylierten aromatischen Aminen (Badische) 74*. — Darst. v. Hexahydrobenzylaminbasen (Farbwerke) 151*. — Reduktion v. Azokörpern (Boehringer u. Söhne) 152*. — Elektrolytische Darst. v. Azo- u. Hydrasoverbb. (Farbenfabriken) 153*. — Elektrolytische Darst. v. Benzidinen (Löb) 249*. — Darst. v. Tanninformaldehydverbb. (Chem. Fab. Aktien) 249*. — Darst. v. Carbaminsäureestern sekundärer Alkohole (Farbenfabriken) 249*. — Darst. unvollständig acetylierter Polyhydroxylverbb. (Knoll & Co.) 250*. — 1-Phenyl-2,3-dimethylthiopyrazolon (Michaelis) 327*. — Darst. v. Pikraten (Girard) 328*. — Acetylphenylglycin-o-carbonsäure (Badische) 380. — Thioharnstoffe d. Naphtalinreihe (Farbenfabriken) 380*. — Darst. v. Ionen (Haarmann & Reimer) 380. — Rhodansubstitutionsprodukte v. o-p-Dinitrooxydiphenylaminen (Badische) 381*. — Methylanthranilsäuremethylester (Schimmel & Co.) 381*. — Alkalilösliche Kondensationsprodd. aus α_1-α_4-Dinitronaphtalin (Farbwerke) 381*. — Phenylglycin-o-carbonsäureester (Chem. Fab. v. Heyden) 382*. — Darst. v. albumose- u. aschefreiem Pepton (Chem. Fab. v. Heyden) 384*. — Gewinnung entfärbten Eiweißes (Holtschmidt) 384*. — Sulfonsäureamide u. Saccharin (Basler Chem. Fabrik) 447*. — Darst. aromatischer Basen (Erdmann) 447*. — Anthoxyisoeugenol (Propenylbrenzkatechinäthoxymethyläther) (Pomeranz) 447*. — Kondensationsprodukte d. Perinaphtylendiamins (Badische) 447*. — Mesochlor- u. Mesobromakridin (Kalle & Co.) 448*. — Gewinnung v. Vanillin (Sommer) 517*. — Reinigung v. Rohanthracen (Wirth) 517*. — Im Magensaft unlösl. Resorcinderivv. (Farbenfabriken vorm. Bayer) 518*. — Abscheidung reiner Ellagsäure (Heynemann) 518*. — Äthylendiamincarbonat (Chem. Fab.) 519*. — Leukoverbb. schwefelhalt. Farbstoffe (Geigy & Co.) 566*. — Darst. v. Isochavibetol (Pomeranz) 567*. — Herst. v. Hydrocellulose aus Cellulose (Fab. chem. Präp. v. Dr. R. Stamer) 567*. — Herst. v. Hydrocellulose (Fab. chem. Präp. v. Dr. R. Stamer) 568*. — Derivate d. Naphtakridins (Ullmann) 568*. — Darst. v. Nitroso-m-phenylendiamin u. Nitroso-m-toluylendiamin (Täuber u. Walder) 670*. — Darst. v. β-Naphtylaminderivv. (Badische) 670*. — Darst. v. Kondensationsprodd. aus Diamidoanthrachionen u. Formaldehyd (Badische) 670*. — Reduktion von Nitro- u. Azokörpern unter Verwendung von Zinn (Boehringer & Söhne) 671*. — Herst. einer wasserlöslichen Verb. d. Caseïns mit Phosphorsäure (Rhenania) 716*. — Darst. v. Amidosalicylsulfosäure (Turner) 716*. — Darst. d. Cyclocitrals (Haarmann & Reimer) 716*. — Darst. v. freie Hydroxylgruppen enthaltenden unsymmetrischen Harnstoff-, bezw. Thioharnstoffsulfosäuren d. Naphtalinreihe (Farbenfabriken) 749*. — Darst. v. salzsaurem α-Isatinanilid (Geigy & Co.) 750*. — Darst. v. Monojod- u. Monobromderivv. d. aromatischen Kohlenwasserstoffe (Kalle & Co.) 750*. — Herst. v. Chinin- u.

Cinchonidinkohlensäureestern (Ver. Chininfab. Zimmer) 796*. — Darst. cyklischer Alkohole (Farbwerke) 796*. — Darst. synthetischer Blumengerüche unter Verwendung v. Anthranilsäuremethylester (Erdmann, E. u. H.) 800*. — Thioharnstoffsulfosäuren d. Naphtalinreihe (Farbenfabriken) 839*. — Gewinnung v. Fluoren (A.-G. Teer- u. Erdölind.) 902*. — Darst. v. aliphatischem Citralidenacetessigester (Haarmann & Reimer) 902*. — Gewinnung v. Aldehyden aus aldehydhaltigen Gemischen (Chem. Fab. v. Heyden) 903*. — Darst. v. Pyrogalloltriacetat (Lederer) 903*. — Gewinnung v. Fett u. Düngstoffen aus Fäkalien u. dgl. (Maschinenbau-A.-G.) 903*. — Reinigen und Entwässern v. Äther (Timpe) 961*. — Darst. v. o-Toluolsulfonsäurechlorid u. o-Sulfochloridbenzoësäureester (Basler chem. Fab.) 961*. — Verbb. d. Hexamethylentetramins mit Phenolmono- od. -polysulfosäuren, bezw. deren Halogenderivv. (Chem. Fab. Weiler-ter-Meer) 961*. — Darst. einer Verbb. v. Chinasäure mit Harnstoff (Schütz & Dahlmann) 961*. — Entfernung d. empyreumatischen Verunreinigungen aus roher Essigsäure (Behrens) 962*. — Darst. v. o-p-Dinitrostilben u. dessen Derivv. (Farbenfabriken) 1029*. — Darst. v. Thymol (Dinesmann) 1030*. — Herst. v. Alizarinpräparaten in Pulverform (Farbwerke) 1099*. — Darst. von Cyklocitralidenacetessigester und β-Iononcarbonsäure (Haarmann & Reimer) 1102*. — Darst. v. Sulfosäuren u. Carbonsäuren d. unsymmetrisch dialkylierten p-Phenylendiamine (Kalle & Co.) 1103*. — Herst. v. alkalilöslichen Kondensationsprodd. aus α_1-α_2-Dinitronaphtalin (Farbwerke) 1105*. — Darst. v. Pikrinsäure (Wenghöfer) 1105*. — Darst. v. Indolen aus Pyrrolen (Dennstedt) 1135*. — Darst. v. Schwefligsäureestern aromatischer Phenole (Badische) 1136*. — Darst. eines Polychlordiaminoanthrachinons (Badische) 1137*. — Darst. v. Schwefligsäureestern v. Phenolen (Badische) 1138*. — Darst. nahezu geschmackloser Bromtanninverbb. (A.-G. für Anilinf.) 1138*. — Darst. v. Phenylglycin-o-carbonsäure (Farbwerke) 1185*. — Herst. v. Alphylsulfonsäureimiden (Farbwerke) 1185*. — Trennung d. Amine (Keppich) 1185*. — Darst. v. Salicylsäureglycerinester (Täuber) 1186*. — Herst. synthetischer Blumengerüche (Schimmel & Co.) 1192*. — Darst. einer Schwefligsäureverb. d. α-Isatinanilids (Geigy & Co.) 1219*. — Darst. v. 1,4-Nitroacetylaminoanthrachinon u. 1,4-Nitroaminoanthrachinon (Farbenfabriken) 1219*. — Darst. v. Salicylglykolsäure (Knoll & Co.) 1220*. — Darst. v. Camphidon u. Camphidin (Boehringer & Söhne) 1286*. — Gewinnung v. Gallussäure (Heinemann) 1286*. — Gewinnung v. Glycerin u. Ammoniak (Sudre u. Thierry) 1288*. — Darst. v. Benzaldehyd aus Benzol (Kühler & Buff) 1372*. — Dioxycarbonylmethylendinaphtylamindisulfosäure (Farbenfabriken) 1372*. — Darst. v. Pikrinsäure (Gutensohn) 1373*. — Darst. v. Mononitralphylidoanthrachinonen (Fabenfabriken) 1373*.

Desinfektion.

Verflüchtigung von Desinfektionsmitteln (Cervello) 80*. — Unschädlich- u. Nutzbarmachung tierischer Abfälle durch Kalk (Plönnis) 904*. — Lötrohr (Speidel) 1031*. — Darst. alkalischer, Eiweifs nicht koagulierender, antiseptischer Quecksilberverb. (Chem. Fab. auf Aktien) 1103*. — Herst. eines Desinfektionsmittels mit Hilfe v. Ozon (Weyl) 1288*.

Nahrungsmittel.

Auswaschen v. Hefe mit verdünnter Essigsäure (Peeters) 155*. — Überführung v. Leim in ein leicht lösliches Nährpräparat (Brat) 156*. — Nährmehl aus Magermilch u. Eidotter (v. Mering) 252*. — Entbitterung d. Lupinen u. Gewinnung bitterstofffreier Eiweifsstoffe aus d. Lupinen (Tropon, G. m. b. H. Bonn) 448*. — Selbstregelnder Erwärmungs- od. Pasteurisierungsapp. für Fll., insbesondere für Milch (Mortensen & Galster) 672*. — Gewinnung eines im Caseïn- u. Fettgehalt d. Muttermilch nahekommenden Prod. aus Kuhmilch (Maffei) 839*. — Darst. v. Albumosen (Finkler) 840*. — Herst. fester wasserlöslicher Verbb. d. Caseïns mit Brom- u. Jodwasserstoffsäure (Chem. Fab. v. Heyden) 962*. — Gewinnung v. Eiweifs aus Pflanzensamen (Wulkan u. Schwarz) 963*. — Gewinnung v. Albumosen, Peptonen u. anderen stickstoffhaltigen Körpern aus Hefe (Peeters) 1032*. — Zerlegung v. Milch in Caseïn (Szekeli) 1376*.

Färberei.

Färben, Appretieren, Drucken.

Theorie d. Färbevorgangs (Zacharias) 379. 513. — Verfahren, um basische Farbstoffe wasserseifen- und säureechter zu machen (Rumpf) 666. — Darst. v. Druckfarben für chem. Druck (Hoz) 1029*. — Theorien d. Färberei (Schell) 1099.

Farbstoffe, künstliche.

Darst. v. Monoazofarbstoffen aus Acetyl-β_1-amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure (Farbenfabriken) 74*. — Darst. v. Trisazofarbstoffen mit β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure in Endstellung (Farbenfabriken) 75*. 76*. — Darst. v. Polyazofarbstoffen aus m-Phenylen-, bezw. m-Toluylendiamin (Oehler) 75*. — Darst. von Disazofarbstoffen für Baumwolle mittels α_1-α_2-Naphtylendiamin (Farbwerk Mühlheim) 75*. — Darst. substantiver Disazofarbstoffe aus Diazosulfonaphtolsulfosäuren (Oehler) 75*. — Darst. v. Nitroderivv. d. Alphylamidoanthrachinonsulfosäuren (Badische) 76*. — Darst. von Trisazofarbstoffen mit in d. Amidogruppe substituierten Derivv. d. β-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure in Endstellung (Farbenfabriken) 76*. — Darst. v. Farbstoffen d. Anthracenreihe (Badische) 77*. — Alkylierung v. Dialkylrhodaminen (Farbwerke) 77*. — Darst. v. Sulfosäuren v. Anthracenfarbstoffen (Badische) 77*. 78*. — Darst. blauer Beizenfarbstoffe aus Nitrosodialkyl-m-amidophenolen (Schaar-Rosenberg) 78*. — Darst. von hydroxylierter Akridine (Cassella & Co.) 78*. — Darst. blauer alkalischer Farbstoffe d. Triphenylmethanreihe (Geigy & Co.) 78*. — Darst. gelber Farbstoffe (Badische) 79*. — Darst. v. violetten Baumwollstoffen (Farbenfabriken) 79*. — Darst. eines direkt färbenden schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffs aus Azimidonitrobenzol (A.-G. für Anilinf.) 79*. — Darst. von Baumwollfarbstoffen aus Dinitrophenylamidooxynaphtoësäuren (Chem. Fab. v. Heyden) 79*. — Darst. eines schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffs (A.-G. f. Anilinf.) 79*. — Darst. roter bis violetter basischer Farbstoffe (Farbenfabriken) 80*. — Darst. v. sekundären Disazofarbstoffen aus p-Tolyl-α_1-α_4-naphtylaminsulfosäure (Farbenfabriken) 154*. — Fällung v. Gold aus Chlorid- oder Bromidlsgg. (Martino und Stubbs) 154*. — Darst. v. sekundären Disazofarbstoffen aus α_1-α_4-Alkylnaphtylaminsulfosäure (Farbenfabriken) 154*. — Darst. v. Rhodoläthern (Cassella & Co.) 250. — Herst. schwarzer Disazofarbstoffe (A.-G. f. Anilinfab.) 250*. — Darst. primärer Disazofarbstoffe aus α_1-β_2-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure (Kalle & Co.) 250*. — Darst. gelber Wollfarbstoffe (Geigy & Co.) 251*. — Darst. v. beizenfärbenden Farbstoffen d. Phtaleïnreihe (Cassella & Co.) 251*. — Farbstoff aus aromat. Amidobenzylbasen (Farbwerke) 327*. — Disazofarbstoffe aus Acetyl-p-amidobenzolazo-α-naphtylamin (Levinstein) 327*. — Baumwollfarbstoffe aus Rhodanderivv. d. Dinitrooxydiphenylamine (Badische) 382*. — Substant. Baumwollfarbstoffe aus Derivv. des Dinitrooxydiphenylamin (Badische) 382*. — Schwefelhalt. Baumwollfarbstoffe (Geigy & Co.) 383*. — Indigoblau (Badische) 383*. — Darst. eines schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffes (Geigy & Co.) 448*. — Darst. eines gelben Farbstoffs (Pollak) 448*. — Synthese d. Indigos (Matthews) 514. — Carbonsäurechloride u. -anhydride (Chem. Fab. v. Heyden) 518*. — Neue Farbstoffe (Reverdin) 606. — Darst. eines grünen Schwefelfarbstoffs aus p-Nitrophenol (Geigy & Co.) 751*. — Darst. v. Trisazofarbstoffen aus α_1-β_2-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure (Kalle & Co.) 751*. — Darst. v. Indigo (Badische) 752*. — Darst. sekundärer Disazofarbstoffe aus Nitro-p-amidophenolsulfosäure (Badische) 797*. — Darst. sekundärer Disazofarbstoffe aus Nitro-o-amidophenolsulfosäure (Badische) 797*. — Darst. beizenfärbender Farbstoffe d. Phtaleïnreihe (Cassella & Co.) 798*. — Darst. eines braunen, schwefelhalt. Baumwollfarbstoffs (Dahl & Co.) 798*. — Darst. substantiver schwefelhaltiger Farbstoffe aus p-Oxyphenyl-α_1-α_2-nitronaphtylaminderivaten (Chem. Fab. v. Sandoz) 798*. — Darst. v. Baumwolle direkt färbenden schwarzen Schwefelfarbstoffen (Farbwerke) 798*. — Darst. v. Indigo (Erdmann) 799*. — Darst. von Farbstoffen mittels aromatischer Amidobenzylbasen (Farbwerke) 875*. — Darst. eines schwarzen Baumwolle direkt färbenden Farbstoffs (A.-G. f. Anilinfab.) 962*. — Darst. brauner Monoazofarbstoffe aus Pikraminsäure (Farbwerke) 1030*. — Darst. v. schwarzen substantiven Baumwollfarbstoffen (Epstein) 1030*. — Darst. v. substantiven Diazofarbstoffen aus Dioxytriazolmonosulfosäure (Oehler) 1105*. — Darst. sekundärer Diazofarbstoffe aus Chlor-o-aminophenol-p-sulfosäure (Badische) 1105*. — Darst. eines schwarzen substantiven Baumwollfarbstoffs (Badische) 1106*. — Darst. alkaliechter Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe (Farbenfabriken) 1106*. — Baumwollfarbstoffe aus Oxyderivv. v. Azinen (Cassella & Co.) 1107*. — Darst. v. Anthragallolsulfosäure (Farbenfabriken) 1139*. — Darst. von substantiven Azofarbstoffen aus Thiocarbonyldioxydinaphtylamindisulfosäure (Farbenfabriken) 1139*. — Darst. sekundärer Disazofarbstoffe aus Nitroaminophenolsulfosäuren (Badische) 1186*. — Darst. eines violetten Monoazofarbstoffs aus α_1-α_4-Aminonaphtol-α_2-β_4-disulfosäure (Badische) 1187*. — Darst. von

Farbstoffen aus Naphtazarinzwischenprod. (Farbwerke) 1187*. — Darst. von Wolle blaufärbende alkylierte Diaminodioxyanthrachinonsulfosäuren (Farbwerke) 1187*. — Darst. blauer Säurefarbstoffe aus β-Dinaphtyl-m-phenylendiamin (Farbwerke) 1188*. — Darst. v. blauen und blaugrünen stickstoffhaltigen Farbstoffen d. Anthracenreihe (Farbenfabriken) 1188*. — Überführung v. Nitroanthrachinonderivv. in Oxyanthrachinonderivv. (Farbenfabriken) 1188*. — Darst. alkaliechter Säurefarbstoffe d. Triphenylmethanreihe (Farbenfabriken) 1189*. — Darst. von Chinizaringrün (Farbenfabriken) 1190*. — Darst. blauer stickstoffhaltiger Farbstoffe d. Anthracenreihe (Farbenfabriken) 1190*. — Darst. v. Baumwolle direkt färbenden schwefelhaltigen Farbstoffen (Soc. anonyme etc.) 1190*. — Darst. v. Baumwolle direkt färbenden schwarzen Schwefelfarbstoffe aus p-Aminophenol u. α-Naphtol (Soc. anonyme etc.) 1191*. — Darst. direkt ziehender Schwefelfarbstoffe aus α_1-α_4-und α_1-α_3-Dinitronaphtalin (Farbwerke) 1191*. — Darst. eines braunen, schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffs aus Nitrodiaminodiphenylaminsulfosäure (Kalle & Co.) 1191*. — Darst. brauner, schwefelhaltiger Baumwollfarbstoffe (Dahl & Co.) 1191*. — Darst. v. Farbstoffen d. Anthrachrysonreihe (Farbwerke) 1241*. — Darst. v. Akridinfarbstoffen mittels Benzaldehyd (Badische) 1241*. — Darst. eines braunen, direkt ziehenden Schwefelfarbstoffs aus α_1-α_4-Dinitronaphtalin (Farbwerke) 1242*. — Darst. eines braunen, schwefelhaltigen Farbstoffs aus m-Toluylendiamin und Oxalsäure (Geigy) 1242*. — Darst. von Bromverbb. aus Aminooxyanthrachinonen (Farbenfabriken) 1242*. — Darst. von braunen, schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffen aus m-Toluylendiamin u. Thiodiglykolsäure (Geigy & Co.) 1243*. — Darst. v. Kondensationsprodd. aus Körpern vom Typus d. p-Aminophenols mit Bisulfiten (Farbwerke) 1243*. — Darst. brauner Schwefelfarbstoffe (Farbwerke) 1243*. — Darst. v. β-Naphtylaminderivv. (Badische) 1244*. — Wiedergewinnung v. Farbstoffen aus d. Abwässern d. Chromopapierfabrikation (Voigt) 1244*. — Nicht trocknenden Ölen trocknende Eigenschaften zu verleihen (Sperry) 1244*. — Darst. lackbildender Ketonfarbstoffe aus α_1-α_4-Dioxynaphtalin (Lange) 1287*. — Darst. eines blauen, beizenfärbenden Farbstoffs (Farbenfabriken) 1374*. — Darst. eines substantiven sekundären Disazofarbstoffs aus Nitroaminokresolmethyläther (A.-G. f. Anilinfab.) 1374*. — Darst. v. blauen u. grünen Farbstoffen d. Anthracenreihe (Farbenfabriken) 1374*. — Darst. eines substantiven sekundären Disazofarbstoffs aus Monoacetyldiaminokresolmethyläther (A.-G. für Anilinfab.) 1374*. — Darst. substantiver, brauner Baumwollfarbstoffe (Epstein) 1375*.

Pflanzen- und Tierfarben.

Sekundäre Diazofarbstoffe aus Nitroamidophenolen (Badische) 519*. 520*. — Monoazofarbstoffe aus der β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure (Farbenfab.) 520*. — Azofarbstoffe aus Carbonyldioxydinaphtylamindisulfosäure (Farbenfabriken) 520*.

Mineralfarben und Anstriche, Lacke.

Substitution v. Zinkweiſs für Bleiweiſs in d. Ölmalerei (Livache) 67. — Sikkatif für Ölfarben (Kitt) 666. — Bleiweiſsersatz (Wittenz) 667. — Herst. v. Lacken (Hecht) 904*. — Oxydieren, bezw. Eintrocknen v. trocknenden Ölen (Grumbacher) 962*. — Schmelzen v. Marineleim (Jeffery) 1108*.

Photographie.

Sensitometer (Eder) 514. — Herst. von Ferrotypen (A.-G. für Anilinfab.) 963*.

Harze und ätherische Öle.

Gewinnung d. alkohol. Bestandtl. d. westind. Sandelholzöls (Heine u. Co.) 326*. — Zusatz zu Kautschuk (Chase) 328*. — Herst. v. künstl. Asphalt (Peck) 964*. — Herst. v. Kautschuk- und Guttaperchaersatzmitteln (Foelring) 1139*. — Herst. einer Kautschukmasse (Paulitschky u. Wüste) 1140*. — Verfälschung v. Schellack (Dieterich) 1284. — Herst. v. künstl. Rosenöl (Schimmel & Co.) 1375*.

Faserstoffe.

Herst. celluloidartiger Massen (Goldsmith u. The British etc.) 1192*.
Wasserdichtmachen v. Geweben (Thornton u. Rothwell) 1183*.
Ablaugen d. Zellstofffabrikation (Dorenfeldt) 248*. — Herst. celluloidartiger Massen (Zühl & Eisenmann) 251*. — Caseïn (Fascetti) 713. — Entfernung d. Kieselsäure aus alkalischen Laugen, insbesondere denjenigen d. Sulfatcelluloseverfahrens (Lunge u. Schöfer) 1285.

Künstliche Massen.

Celluloseähnliche Massen (Farbwerke) 328*.

Holz.

Neuerungen u. Vorschläge auf d. Gebiete d. Holzdestillation (Bühler) 243. 714. — Holzdestillation (Fischer) 514. — Trockene Destillation d. Holzes (Wenghöfer) 671*. Erwiderung (Fischer) 874. — Überführung v. Holzfaser in Dextrose (Classen) 1032*.

Brenn- und Leuchtstoffe.

Arsen in Kohle u. Koks (Smith u. Jenks) 243.
Texaspetroleum (Thiele) 67. — Die nächste Frage d. Leuchtöltechnik (Charitschkoff) 148. — Zus. d. Texaspetroleums (Mabery) 148. — Petroleum aus Texas (Richardson u. Wallace) 714. — Vorgang bei d. Filtration v. Petroleum durch Floridaerde (Engler u. Albrecht) 875.
Soll der Wassergasbetrieb kontinuierlich oder diskontinuierlich sein? (Kramers) 514.
Chemie d. Braunkohlenteers (Rosenthal) 514. — Braunkohlenteerschweelerei (Huth) 667. — Montanwachs (v. Boyen) 1285.
Wassergas im Vergleich mit anderen brennbaren Gasen (Körting) 149; (Strache) 150. — Cyanverbb. (Besemfelder) 380*. — Beseitigung der Schwefelverbb. aus Kohlenteerdestillaten (Daub) 519*.
Analyse des Acetylens u. Reinigung zur Beleuchtung (Rossel u. Landriset) 837.
Die Heizkraft d. Brennstoffe (Adams) 1285. — Best. d. Heizwertes d. Brennmaterialien (Antony u. di Nola) 1285.

Sprengstoffe, Zündwaren.

Pikrinsäurefabrikation (Jacobi) 565. — Nitrocellulose (Will) 606. 667. — Herst. v. rauchschwachem Schiefspulver (Pflug) 1140*. — Herst. eines rauchlosen Schiefspulvers (Berandon) 1140*.

Leder und Gerberei.

Gerbewert verschiedener Gerbmaterialien (Youl u. Griffith) 244.

Verschiedenes.

Denitrierverf. für verarbeitete Nitrocellulose (Richter) 1139*.

Bibliographie.

Seite 150. 245. 515. 565. 608. 669. 838. 901. 958. 1134.

Patente.

Seite 67. 151. 247. 326. 379. 447. 517. 566. 670. 715. 747. 795. 838. 875. 902. 960. 1029. 1099. 1134. 1183. 1218. 1241. 1286. 1372.

Conn ...

Nr. 1.
S. 1—80.

1901. Bd. II.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. **Rudolf Arendt**
in **Leipzig**, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren:
Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Ing.-Chemiker P. Dauge in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Prof. Dr. E. Fromm in Freiburg i. B. — J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. Mach in Marburg. — Dr. F. Muhlert in Elberfeld. — Dr. Th. Posner in Greifswald. — Dr. B. Prager in Berlin. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Dr. O. Ruff in Berlin. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Prof. Dr. M. Siegfried in Leipzig. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

72. Jahrgang (5. Folge. 5. Jahrgang) 1901. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Apparate. Eduard Jordis, Eine Skalenbeleuchtung für Analysenwagen 1. — Sylvain Hirsch, Bromierungsapparat 1. — Jerwitz, Neuer Fettextraktionsapparat 2. — F. C. Thiele, Eine Modifikation des Kipp'schen Apparates 2. — John Sebelien, Ein Erhitzungsapparat für elektrischen Strom 2. — F. Stolle, Gasbrenner für 1 und 3 Flammen mit Wechselhahn 3.

Allgemeine und physikalische Chemie. L. W. Winkler, Die Löslichkeit der Gase in Wasser 4. — Georges Rosset, Notiz über ein galvanisches Element mit einem durch freiwillige Oxydation mittels Luftsauerstoff regenerierbaren Depolarisator 4. — K. Koelichen, Periodische Erscheinungen bei der Elektrolyse 5. — F. Winteler, Bildung von überchlorsauren Salzen durch Elektrolyse 5. — E. H. Riesenfeld, Über elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel 6. — K. Elbs, Über die elektrochemische Reduktion von Ketonen 6. — Philippe A. Guye, Notiz über die aktiven Amylderivate 6. — R. C. Farmer, Neue Bestimmungsmethode der hydrolytischen Dissociation 8. — J. J. Kanonnikow, Zur Frage über den kritischen Zustand 8. — G. Bredig, Über die Chemie der extremen Temperaturen 8. — R. Abegg, Eine neue Methode zur Bestimmung von Ionenbeweglichkeiten 9. — Cl. Immerwahr, Berichtigung 9. — T. Ericson-Aurén, Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in sauren Lösungen 9. — Ed. Schär, Über physikalische und chemische Veränderungen der Eisenoxydsalze in ihren Lösungen 9. — William Duane, Geschwindigkeit chemischer Reaktionen 10. — Thomas Bayley, Beziehungen zwischen Atomgewicht, Atomvolum und Schmelzpunkt 11. — Henry C. Jones u. B. Palmer Caldwell, Zum Studium wässeriger Lösungen von Doppelsalzen 11. — C. T. Heycock und F. H. Neville, Über die Resultate der Abschreckung von Kupfer-Zinn-Legierungen 12. — Adolf Heydweiller, Über Gewichtsänderungen bei chemischer und physikalischer Umsetzung 13.

Anorganische Chemie. Leonh. Wacker, Ventilierter Schwefel 13. — N. A. Orlow, Zusammensetzung des käuflichen amorphen Bors 14. — S. A. Tucker und H. R. Moody, Die Darstellung einiger neuen Metallboride 14. — G. Bredig, Das Wasserstoffsuperoxyd als Säure 14. — E. H. Kraus, Über einige Salze der seltenen Erden 15. — P. Lebeau, Über die Eisensilicide 16; Über ein neues Kobaltsilicid 16. — A. Bernoulli und E. Grether, Über Nickelcyanürammoniak 16. — S. Tanatar, Über Bleisuboxyd 16. — Arthur John

Hopkins, Die Krystallisation von Kupfersulfat 17. — W. Spring, Über das spezifische Gewicht des Kupferjodürs 18. — G. Bodman, Über die Isomorphie zwischen den Salzen des Wismuts und der seltenen Erden 18. — Norman Lockyer u. F. E. Baxandall, Über das Bogenspektrum des Vanadiums 18. — J. W. Mallet, Die Bildung von Platintetrachlorid durch Einwirkung wässeriger Salzsäure auf Platinmohr, das der Luft ausgesetzt war 19. — Edm. van Aubel, Über das spezifische Gewicht der Legierungen 19.

Organische Chemie. Emil Erlenmeyer jun., Über die Addition von Wasserstoff etc. an ungesättigte Verbb. 19; Das Benzolproblem vom stereochemischen Standpunkte aus 20; Über die dichtere Aneinanderlagerung der mehrwertigen Atome bei konjugierten Systemen benachbarter Doppelverbindungen 21; Über intramolekulare Umlagerungen etc. 21. — W. J. Pope, Krystallform des Jodoforms 23; Krystallform einiger Camphersäurederivate 23; Krystallform der Salze der Methantrisulfonsäure 23. — Arthur Michael, Über Methylcyanid als ein katalytisches Reagens etc. 24. — A. Mouneyrat, Über Hexylbromid 25. — Ch. Moureu und H. Desmots, Kondensation der Acetylenkohlenwasserstoffe mit Formaldehyd etc. 25. — Perrier und Pouget, Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Fettalkohole 25. — Pierre Lefebvre, Alkohole und Calciumcarbid 26. — J. A. Trillat, Oxydation der primären Alkohole durch Kontaktwirkung 26. — F. M. Litterscheid, Unterss. über Chlor- und Brommethylalkohol 26. — P. Freundler, Einwirkung der Säurechloride auf Äther in Gegenwart von Zink 27. — A. Sabanejew u. M. Prosin, Neue Klasse organischer Verbb.: über cyklische Isonitrile und Nitrile 27. — J. Gadamer, Über rechtsdrehendes sek. Butylamin 28. — Crotogino, Über Alkylammoniumamalgame 29. — S. Reformatski, Zur Frage der Einwirkung von Natrium auf die Ester organischer Säuren 29. — A. Astachow und S. Reformatski, Zur Synthese der α-Methyl-β-äthyläthylenmilchsäure 30. — D. Protopopow u. S. Reformatski, Synthese und Eigenschaften der α-Isopropyl-β-isobutyläthylenmilchsäure 30. — R. H. Pickard u. A. Neville, Bemerkung über Pyromucylhydroxamsäure 30. — C. Ulpiani, Optische Aktivität des Lecithins 30. — Emil Erlenmeyer jun. und Jul. Kunlin, Neue Synthese des r-Leucins 31. — Arthur Croft Hill, Bemerkungen zur Arbeit von O. Emmerling: Synthetische Wirkung der Hefenmaltase 32. — Julius Sand, Zur Konstitution der Verbb. von Äthylen und Allylalkohol mit Merkurisalzen 32. — G. Lunge und J. Bebie, Zur Kenntnis der Nitrocellulosen 34. — J. J. Murumow, J. Sack und B. Tollens, Über Oxycellulose und Hydrocellulose 38. — Murumow u. Tollens, Über die Hydrocellulose 39. — B. Tollens, Über Cellulose, Oxycellulose, Hydrocellulose, die Pektinkörper, sowie Traganth 39. — E. Valenta, Cellulosetetracetat als Ersatz für Kollodiumwolle bei Bereitung von Chlorocitratemulsionen 40.

Physiologische Chemie. Paul C. Freer u. A. M. Clover, Bestandteile der Wurzelrinde von Piscidia Erythrina L. 41. — A. Tschirch u. J. Klaveness, Über die Ugandaaloë 43. — L. Laband, Zur Verbreiterung des Zinks im Pflanzenreiche 44. — P. Tailleur, Ein die Keimperiode der Buche charakterisierendes Glucosid 44. — Leo Wachholz, Unterss. über Häminkrystalle 44. — Otto Zimmermann, Über künstlich beim Menschen erzeugte Glykokollverarmung des Organismus etc. 45. — Joseph Nerking, Quantitative Bestimmungen über das Verhältnis des mit siedendem W. extrahierbaren Glykogens zum Gesamtglykogen der Organe 45; Über die elementare Zus. und das Invertierungsvermögen des Glykogens 45; Über Fetteiweißverbb. 45. — W. Camerer jun., Über die chemische Zus. des Schweißes 46. — G. v. Bunge, Der wachsende Zuckerkonsum etc. 46. — Erwin Voit, Die Größe des Eiweißzerfalles im Hunger 46. — Max Bleibtreu, Fettmast und respiratorischer Quotient 47. — Ernst Weinland, Zur Magenverdauung der Haifische 47. — Albert Spiegler, Über den Stoffwechsel bei Wasserentziehung 47.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie. Rubner und Schmidtmann, Einwirkung der Kaliindustrieabwässer auf die Flüsse 47. — Nietner, Thiesing u. Baier, Bericht über weitere seitens der staatlichen sachverständigen Kommission an der Versuchskläranlage für städtische Abwässer auf der Pumpstation Charlottenburg angestellte Versuche 48. — Th. Dietrich, C. Schulze und F. Gössel, Chemische und bakteriologische Unters. über die Wirkung eines Versuchskoksfilters auf das Spülwasser der städtischen Kläranlage zu Marburg a. d. L. 49. — Jacobitz, Über desinfizierende Wandanstriche 49. — Adolf Beythien, Sitogen 50. — G. W. Chlopin, Die patentierten Hafergrützen, ihre chemische Zus. etc. 50. — Kintaro Oshima und B. Tollens, Über das Nori aus Japan 51.

Pharmazeutische Chemie. M. Hoehnel, Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der natürlichen Vaseline 51; Prüfung und Eigenschaften der natürlichen Vaseline 53. — O. Schmatolla, Der Titer und das spezifische Gewicht der reinen Salzsäure 53. — Neue Arzneimittel etc. 54. — Edmund Springer, Antipyrin, seine Salze und Derivate 54. — C. A. Ewald, Purgatol, ein neues Abführmittel 54.

Analytische Chemie. F. Stolle, Refraktion wässeriger Kohlehydratlösungen 55. — Kintaro Oshima und B. Tollens, Über Spektralreaktionen des Methylfurfurols 55. — B. Tollens, Über Blutspektralreaktion bei Gegenwart von Formaldehyd 55. — H. Langbein, Zur Heizwertbestimmung 56. — Otto Schmatolla, Grundlagen und Indikatoren der Sättigungsanalyse 56. — W. Herz, Über quantitative Metallfällungen durch organische

Basen 56. — B. Moreau, Über die Eigenschaften etc. der Alkalipersulfate 56. — Otto Schmatolla, Nachweis von Zinn 57. — Curt Elias, Formalinschwefelsäure als Reagens auf Alkaloide 57. — Burghart, Über Beeinflussung der Ehrlich'schen Diazoreaktion durch Substanzen von starker Affinität zu dem Ehrlich'schen Reagens 57. — N. Bocarius, Florence's Krystalle etc. 58. — Glücksmann, Eine neue Methode der Saccharinprüfung 58. — Hugo Mastbaum, Zum Nachweise von Salicylsäure in Weinen 59. — M. Tortelli u. R. Ruggeri, Über das Erhitzen pflanzlicher Öle etc. 59. — Neue Methoden zum qualitativen Nachweis etc. der Carbolsäure 60. — H. Défournel, Bestimmung des Saccharins in Nahrungsmitteln 60. — M. Siegfeld, Zur Beurteilung der Butter etc. 61. — R. Racine, Zur Frage nach dem Gehalte der holländischen Butter an flüchtigen Fettsäuren 61. — H. Poda, Ein einfacher Apparat zur gleichzeitigen Bestimmung des Fettes und des Wassers in der Butter 62.

Technische Chemie. E. Jungfleisch, Die Schwefelindustrie in Sicilien 63. — Karl Zulkowski, Zur Erhärtungstheorie der hydraulischen Bindemittel 63. — Marcel Gerbidon, Chemische Studie über die Samenrübe 64. — P. N. Raikow und P. Schtarbanow, Eine neue Methode zur Indentifizierung des renaturierten Spiritus 64. — Aug. Lud. Frobenius, Über Essigessenz 66. — C. Bechert, Verbesserungen in der Acetonfabrikation 67. — Ach. Livache, Über den Ersatz des Bleiweißes durch Zinkweiß in der Ölmalerei 67. — F. C. Thiele, Über Texaspetroleum 67.

Patente 67.

Namenregister.

Abegg, R. 9.
Astachow, A. 30.
Aubel, E. van 19.
Baier 48.
Baxandall, F. E. 18.
Bayley, T. 11.
Bebie, J. 34.
Bechert, C. 67.
Bernoulli, A. 16.
Beythien, A. 50.
Bleibtreu, M. 47.
Bocarius, N. 58.
Bodman, G. 18.
Bredig, G. 8. 14.
Bunge, G. v. 46.
Burghart 57.
Caldwell, B. P. 11.
Camerer jun., W. 46.
Chlopin, G. W. 50.
Clover, A. M. 41.
Crotogino 29.
Défournel, H. 60.
Desmots, H. 25.
Dietrich, T. 49.
Duane, W. 10.
Elbs, K. 6.
Elias, C. 57.
Ericson-Aurén, T. 9.
Erlenmeyer jun., E. 19. 20. 21. 31.
Ewald, C. A. 54.
Farmer, R. C. 8.
Freer, P. C. 41.
Freundler, P. 27.
Frobenius, A. L. 66.
Gadamer. J. 28.
Gerbidon, M. 64.
Glücksmann 58.
Gössel, F. 49.
Grether, E. 16.
Guye, P. A. 6.
Herz, W. 56.
Heycock, C. T. 12.
Heydweiller, A. 13.
Hill, A. C. 32.
Hirsch, S. 1.
Hoehnel, M. 51. 53.
Hopkins, A. J. 17.
Immerwahr, C. 9.
Jacobitz 49.
Jerwitz 2.
Jones, H. C. 11.
Jordis, E. 1.
Jungfleisch, E. 63.
Kanonnikow, J. J. 8.
Klaveness, J. 43.
Koelichen, K. 5.
Kraus, E. H. 15.
Kunlin, J. 31.
Laband, L. 44.
Langbein, H. 56.
Lebeau, P. 16.
Lefebvre, P. 26.
Litterscheid, F. M. 26.
Livache, A. 67.
Lockyer, N. 18.
Lunge, G. 34.
Mallet, J. W. 19.
Manseau 60.
Mastbaum, H. 59.
Michael, A. 24.
Moody, H. R. 14.
Moreau, B. 56.
Mouneyrat, A. 25.
Moureu, C. 25.
Murumow, J. J. 38. 39.
Nerking, J. 45.
Nietner 48.
Neville, A. 30.
Neville, F. H. 12.
Orlow, N. A. 14.
Oshima, K. 51. 55.
Perrier 25.
Pickard, R. H. 30.
Poda, H. 62.
Pope, W. J. 23.
Pouget 25.
Prosin, M. 27.
Protopopow, D. 30.
Racine, R. 61.
Raikow, P. N. 64.
Reformatski, S. 29. 30.
Riesenfeld, E. H. 6.
Rosset, G. 4.
Rubner 47.
Ruggeri, R. 59.
Sabanejew, A. 27.
Sack, J. 38.
Sand, J. 32.
Schär, E. 9.
Schmatolla, O. 53. 56. 57.
Schmidtmann 47.
Schtarbanow, P. 64.
Schulze, C. 49.
Sebelien, J. 2.
Siegfeld, M. 61.
Spiegler, A. 47.
Spring, W. 18.
Springer, E. 54.
Stolle, F. 3. 55.
Tailleur, P. 44.
Tanatar, S. 16.
Thiele, F. C. 2. 67.
Thiesing 48.
Tollens, B. 38. 39. 51. 55.
Tortelli, M. 59.
Trillat, J. A. 26.
Tschirch, A. 43.
Tucker, S. A. 14.
Ulpiani, C. 30.
Valenta, E. 40.
Voit, E. 46.
Wachholz, L. 44.
Wacker, L. 13.
Weinland, E. 47.
Winkler, L. W. 4.
Winteler, F. 5.
Zimmermann, O. 45.
Zulkowski, K. 63.

Verzeichnis der im Chemischen Centralblatt gebräuchlichen Abkürzungen.

A. Alkohol.
a. unsymmetrisch.
Ä. oder Ae. Äther.
äth. ätherisch.
alkal. alkalisch.
alkoh. alkoholisch.
App. Apparat.
B. Bildung.
Bzl. Benzol.
Bzn. Benzin.
ca. circa.
Chlf. Chloroform.
D. Dichte. (Spez. Gewicht).
D^{16}. Spez. Gew. bei 16°.
D^{20}_{4}. Spez. Gew. bei 20°, bez. auf W. von 4°.
D.D. Dichten.
DD. Dampfdichte.
Darst. Darstellung.
Dest. Destillation.
E. Erstarrungspunkt.
Eg. Eisessig.
Einw. Einwirkung.
Entw. Entwickelung.
F. Schmelzpunkt.
Fl. Flüssigkeit.
Ggw. Gegenwart.
gel. gelöst.
h. heiſs.
Herst. Herstellung.
k. kalt.
K. elektr. Dissoc.-Konst.
Kp. Siedepunkt.
Kp_{760}. Siedepunkt bei 760 mm Druck.
KW-stoff Kohlenwasserstoff
konz. konzentriert.
l. löslich.
ll. leicht löslich.
Lg. Ligroin.
Lsg. Lösung.
M. Masse.
Mon. Monographie.
mkr. mikroskopisch.
n. normal; dagegen bedeutet:
N- an Stickstoff gebunden.
Nd. Niederschlag.
PAe. Petroleumäther.
% Prozent. ‰ Promille.
%ig. prozentig. ‰ig. promillig.
Prod. Produkt.
Rk. Reaktion.
S. Säure.
s. symmetrisch.
schm. schmelzend, schmilzt.
sd. siedend, siedet.
sll. sehr leicht löslich.
swl. sehr wenig (schwer) löslich.
unl. unlöslich.
Unters. Untersuchung.
u. Mk. unt. d. Mikroskop.
V. Vorkommen.
v. benachbart.
Verb. Verbindung.
verd. verdünnt.
Verf. Verfahren.
Vf. Verfasser.
Vers. Versuch.
W. Wasser.
w. warm.
wl. wenig (schwer) löslich.
wss. wässerig.
Zers. Zersetzung.
zers. zersetzend, zersetzt.
zl. ziemlich löslich.
zwl. ziemlich schwer löslich.
Zus. Zusammensetzung.

Durch Verdoppelung des Endbuchstabens wird der Plural ausgedrückt, z. B.: Lsgg. Lösungen, Ndd. Niederschläge, SS. Säuren, Vff. (die) Verfasser.

In den Schluſscitaten werden die Monate durch die Ziffern 1—12 bezeichnet (z. B. 24/8). Das erste (spätere) Datum ist das Datum der Publikation, das zweite (frühere) das Datum der Arbeit (z. B. 24/11. [3/11.]; Sitzungstage von Gesellschaften oder Akademien sind mit einem * (z. B. [13/8.*]) bezeichnet.

In den Patentanmeldungen auf Seite 2, 3 oder 4 des Umschlages der Wochennummern bedeuten die Daten am Schluſs der Patente: die Tage der Anmeldung beim Patentamt, diejenigen der Überschriften: die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.

Bei den Patenten am Schlusse der Wochennummern ist in der Überschrift auſser Klasse, Nummer und Gültigkeitsdatum noch das Datum der Ausgabe der Patentschrift in [ ] angegeben.

HARVARD COLLEGE LIBRARY
TRANSFERRED FROM
CHEMICAL LABORATORY
Sci 1285.52
JAN 14 1931

Chemisches Central-Blatt.

1901 Band II. Nr. 1. 3. Juli.

Apparate.

Eduard Jordis, *Eine Skalenbeleuchtung für Analysenwagen*. Vf. liefs ein kleines Glühlämpchen für 4 Volt Spannung an einen schwanenhalsförmigen Halter vor einem kleinen Reflektor befestigen und das Ganze in einen Fufs einsetzen. Die Lampe im Kasten der Wage vor die Skala gestellt, beleuchtet dieselbe vorzüglich. Als Stromquelle dienen zwei Akkumulatoren oder passende Elemente. Der eine von der Batterie kommende Leitungsdraht ist an einen links vom Wagekasten angeordneten Ausschalter, Steckkontakt, geführt, der nur während der Wägung geschlossen wird. (Z. f. angew. Ch. **14**. 516. 21/5.) WOY.

Sylvain Hirsch, *Bromierungsapparat*. Der App. (Fig. 1) dient zur Ausführung von Bromierungen aliphatischer SS. nach der Methode von HELL-VOLHARD-ZELINSKY. In den Kolben *a* ist der Tropftrichter *b* eingeschliffen. Das 1 m lange Kühl-

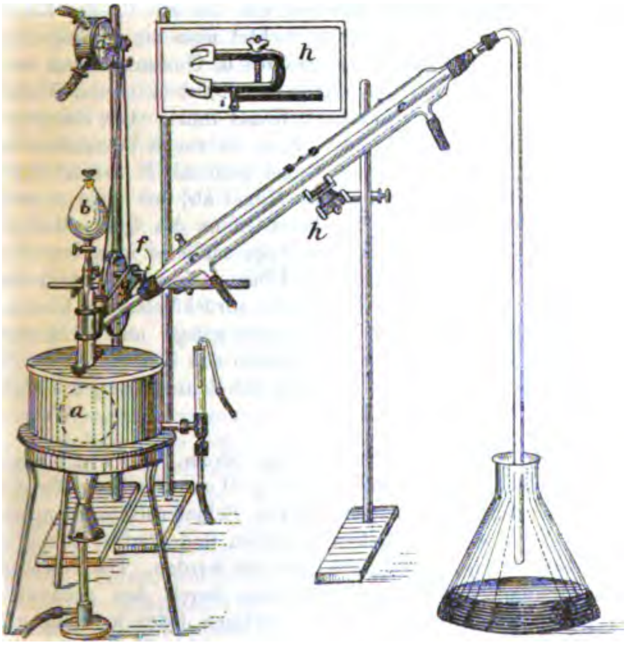


Fig. 1.

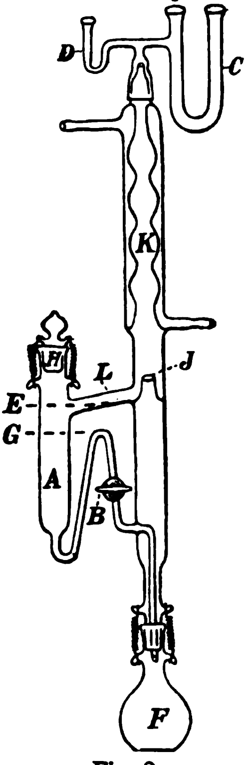


Fig. 2.

rohr *c* ist seitlich angeblasen, wird mit einem Kühlmantel umgeben u. hat oben ein engeres Rohr zu Ableitung der Bromwasserstoffdämpfe mit Asbestpapier eingedichtet.

Im Kolben befindet sich die zu bromierende S. mit rotem Phosphor, bezw. mit Phosphortribromid, in den Tropftrichter kommt das Brom. Um eine gleichmäfsig u. rasch verlaufende Bromierung zu erzielen, wird der ganze App. mit Hilfe einer Turbine *d* geschüttelt. Die Turbine dreht die grofse Schnurscheibe *e*, auf deren gekröpften, aus Glasstab hergestellten, in Messinghülsen laufenden Achse *f* der hölzerne Hebelarm *g* sitzt. Dieser ist mit seinem Gabelende mit Hilfe eines Gummibandes am Kolben befestigt u. erteilt demselben eine hin- u. hergehende Schüttelbewegung um die Schraube *i* der Kühlerklammer *h* als Drehpunkt. Zur Erwärmung dient das mit einer länglich geschnittenen Blechscheibe bedeckte Wasserbad. (Chem.-Ztg. 25. 437. 18/5. Mitteilungen aus dem chem. Inst. der Univ. Basel.) Woy.

Jerwitz, *Neuer Fettextraktionsapparat.* Der durch Musterschutz geschützte App. Fig. 2 wird von der Firma A. Haack-Jena hergestellt. Kölbchen *F* ist angeschliffen und wird durch die Spiralen festgehalten. Die Fettpatrone kommt durch *H* in *A*, bis *E* wird Ä. aufgefüllt, der erwärmte Ä. wird in *K* kondensiert u. fliefst durch *L* nach *A* ab, da *J* ein direktes Zurücklaufen nach *F* verhindert. *C* ist ein Chlorcalciumrohr, *D* ein durch einen Tropfen Quecksilber verschlossenes Sicherheitsventil für den Fall, dafs sich das Chlorcalciumrohr verstopft. Die dem App. beigegebenen, eigens für denselben konstruierten Klammern ermöglichen ein solides und sicheres, aber nicht absolut steifes, sondern elastisches Befestigen. (Chem.-Ztg. 25. 437. 18/5.) Woy.

F. C. Thiele, *Eine Modifikation des Kipp'schen Apparates.* Das nach unten gehende Rohr der obersten Kugel eines gewöhnlichen Kipp'schen Apparates wird durch einen Korkstopfen verschlossen, durch welchen ein bis zu $^2/_3$ der Kugel reichendes Glasrohr gesteckt wird. Den Korkstopfen dichtet man durch Eingiefsen geschmolzenen Paraffins gut ab. Mittels eines Heberrohres u. Gummischlauch verbindet man die oberste Kugel mit der untersten, durch deren Tubus das im Winkel von 120° gebogene Rohr bis zum Boden der untersten Kugel führt. Die Hebervorrichtung ist durch einen Quetschhahn verschliefsbar. Zum Gebrauch beschickt man die Mittelkugel mit der Gasmasse, füllt die oberste Kugel halb mit S., hebert diese durch das Heberrohr unter Nachfüllen in die unterste Kugel ab, bis diese nahezu gefüllt ist, und läfst die oberste Kugel halbgefüllt. Beim Öffnen des Quetschhahnes tritt jetzt S. bis zur Gasmasse. Beim Abstellen des App. schliefst man erst den Schraubenquetschhahn, dann den Gashahn, worauf der Überschufs der S. durch die innere Röhre in die oberste Kugel zurücksteigt, ohne wieder zurückfliefsen zu können. Es wird hierdurch bewirkt, dafs die Gasmasse rasch trocken gelegt und nicht eher verbraucht wird, als beabsichtigt ist. Aufserdem wird durch das Zirkulieren der S. dieselbe völlig ausgenutzt, auch kann der App. während der Säurefüllung mit Gasmasse beschickt werden. (Chem.-Ztg. 25. 468. 29/5.) Woy.

John Sebelien, *Ein Erhitzungsapparat für elektrischen Strom.* Wie Fig. 3 zeigt, sind sechs quadratische elektrische Heizplatten von je 10 × 10 mm Flächengröfse mit passenden Zwischenräumen auf einer isolierenden starken Schieferplatte montiert. Die Heizplatten sind je mit einem eisernen Reifen umgeben und können zum Abdämpfen der Hitze mit etwas Sand oder Asbestwolle beschickt werden. Die Polenden der in den Heizplatten eingeschmolzenen Widerstände gehen durch den genannten eisernen Reifen in übersponnene Kupferschnüre über u. endigen jedes in einen mit isolierendem Handgriff versehenen Metallstöpsel, der in die vor den Heizplatten belegenen durchlöcherten Metallschienen hineinpafst. Durch die Endschrauben der beiden langen Schienen wird der App. an eine gewöhnliche Leitung für elektrische Beleuchtung gekuppelt. Stöpselt man diese beiden Leitschinen so, dafs die Heizplatten parallel geschaltet werden, wie dies bei der in der Figur am weitesten nach

links stehenden Platte gezeigt ist, so gelangen die Platten auf die höchste der unter den vorhandenen Verhältnissen erreichbaren Temperatur. Bei 110 Volt Spannung in der Lichtleitung bringt man bei einem Stromverbrauche von 0,8 Ampère pro Platte in ca. 25 Minuten ein Kölbchen mit 100 ccm W. zum Sieden. Werden die Platten zu je zweien hintereinander geschaltet, so bedient man sich zu diesem Zwecke der kürzeren Schienenstücke, die vor den Zwischenräumen zwischen den Heizplatten liegen. In der Abbildung zeigen die 2. und 3. Platte von links ab diese Schaltungs-

Fig. 3.

weise, wodurch die halbe Maximaltemperatur erreicht wird. Die drei am weitesten nach rechts befindlichen Platten der Abbildung zeigen, wie dieselben zu dreien hintereinander geschaltet sind. Man erreicht hierdurch ein Drittel der maximalen Temperatur. Heizplatten, die nicht benutzt werden, lassen sich durch Ausheben der Stöpsel aus dem Strome ausschalten, man kann also mit einer beliebigen Anzahl der Platten arbeiten, dieselbe auf verschiedene Temperaturen schalten, und man kann gleichzeitig in einem App. mit verschiedenen Temperaturen auf verschiedenen Platten arbeiten. Der App. ist durch Dr. Peters & Rost, Berlin N, zu beziehen. (Chem.-Ztg. **25**. 485—86. 5/6. Aas-Norwegen.) Woy.

F. Stolle, *Gasbrenner für 1 und 3 Flammen mit Wechselhahn.* Dieser neue, sehr praktische Brenner vereinigt einen einflammigen und einen dreiflammigen Bunsenbrenner in einem Modell. Durch einfache Hahndrehung kann aus dem Einbrenner ein Dreibrenner hergestellt werden, wobei letzterer sich beim Verlöschen des Einbrenners selbstthätig entzündet. Umgekehrt kann auf dieselbe Weise aus dem Dreibrenner ein Einbrenner entstehen. Die Stellung des Hahnes zur Herstellung eines einflammigen, bezw. dreiflammigen Brenners ist aus den Figg. 4 u. 5 ersichtlich.

Fig. 4.

Fig. 5.

Preis des kompletten Brenners mit Wechselhahn und Luftregulierungshülsen Mark 14. Er ist den Fabrikanten: Dr. Peters & Rost, Berlin N., Chausseestraße 3, gesetzlich geschützt. (Orig.-Mitt.) Arendt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

L. W. Winkler, *Die Löslichkeit der Gase in Wasser.* Bei der Fortsetzung seiner früheren Verss. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 89. 3602; C. **91**. I. 484; **92**. I. 117) bestimmte der Vf. die Löslichkeit der *atmosphärischen Luft*, des *Stickoxyds*, *Kohlenoxyds*, *Methans* u. *Äthans* in W. bei Temperaturen zwischen 0 u. 100° (vgl. die zahlreichen Tabellen des Originals). — Mit Hilfe der vom Vf. bereits l. c. ermittelten Löslichkeitsverhältnisse des (atmosphärischen) Stickstoffs u. Sauerstoffs in W. liefsen sich nach dem Gesetz von HENRY-DALTON der Absorptionskoeffizient u. die Löslichkeit der Luft in W. berechnen. BUNSEN hatte seinerzeit den Absorptionskoeffizienten der Luft aus der gleichen Konstanten des N und der chemischen Zus. der aus dem W. ausgekochten Luft berechnet; da er jedoch für den N zu kleine Werte gefunden hat, sind auch die von ihm angegebenen Absorptionskoeffizienten der Luft zu klein. Der Vf. hat die Mengen O und atmosphärischen N, welche 1 l W. bei 760 mm Druck u. unter der Annahme, dafs die Höhe der Wassersäule verschwindend klein ist, löst, auch aus den Absorptionskoeffizienten des O u. N, sowie auf Grund des O-Gehaltes der Luft (20,96 %) berechnet. BUNSEN hat angegeben, dafs das aus mit Luft gesättigtem W. ausgekochte Gas, unabhängig von der beim Sättigen herrschenden Temperatur (0—23°) 34,91 % O enthält; der Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2851; C. **88**. II. 1590) beobachtete dagegen, dafs der O-Gehalt der aus W. ausgekochten Luft mit steigender Temperatur sinkt, und berechnet in Übereinstimmung hiermit stehende Werte aus den Absorptionskoeffizienten für O u. N. Aus seinen Beobachtungen folgt, dafs der O-Gehalt (n) der gel. Luft zwischen 0 u. 100° durch die Gleichung:

$$n = 35{,}47 - 0{,}0338\ t$$

gegeben wird. — Bei der gebräuchlichen Methode für die *Darstellung des Stickoxyds* (Auffangen des aus Cu + verd. Salpetersäure entwickelten Gases in konz. Ferrosulfatlsg. und gelindes Erwärmen der Lsg.) ist das Prod. durch kleine Mengen niedrigerer Stickstoffoxyde verunreinigt; völlig einheitliches NO gewinnt man dagegen durch Zutropfenlassen 50 %iger Schwefelsäure zu einer verd. wss. Lsg. von Kaliumjodid + -nitrit:

$$HNO_2 + HJ = NO + J + H_2O.$$

Das Stickoxyd wirkt auf W. langsam ein; innerhalb $90^3/_4$ Stdn. verschwanden 21 ccm des über W. befindlichen Gases. — Auch das Kohlenoxyd, das aus Na- oder Pb-Formiat + konz. Schwefelsäure entwickelt u. mit Lauge gewaschen war, reagierte oberhalb 60°, wenn auch sehr langsam, mit W. — Das aus Zinkmethyl durch Zers. mit luftfreiem W. dargestellte *Methan* enthält Jodmethyldämpfe; von letzteren kann es durch Überleiten über im Vakuum ausgeglühte, granulierte Holzkohle befreit werden. — Das aus Zinkäthyl und luftfreiem W. entwickelte *Äthan* enthielt etwas Ätherdampf, welcher mittels konz. Schwefelsäure entfernt wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1408—22. 8/6. [18/12. 1900*; ungar. Akad. der Wiss.] Univ.-Lab. des Hrn. Prof. C. v. THAN. Budapest.) STELZNER.

Georges Rosset, *Notiz über ein galvanisches Element mit einem durch freiwillige Oxydation mittels Luftsauerstoff regenerierbaren Depolarisator.* Das Element hat als Anodenmaterial Zink u. als Elektrolyt eine Lsg. von NH_4Cl; der Depolarisator ist Cupriammonoxyd. Die Wirkungsweise besteht nach dem Vf. in der Oxydation des an der Kathode entladenen Wasserstoffs unter B. von Cuproammonoxyd u. Ammoniak nach dem Schema:

$$2Cu(ONH_4)_2 + H_2 = Cu_2(ONH_4)_2 + 2NH_4OH.$$

Die Oxydation des Cuprooxyds mittels Luftsauerstoff wird dadurch befördert, daſs es an die Oberfläche des Elektrolyts tritt, um nach erfolgter Oxydation wieder herabzusinken. Nur bei starker Beanspruchung der Zellen hat der Vf. Reduktion bis zu metallischem Kupfer beobachtet, ohne daſs dadurch eine Beeinträchtigung der Wirksamkeit eingetreten wäre. — Eine wirksame Verminderung der Diffusion des Kupfers hat der Vf. durch Überziehen des porösen Gefäſses mit einer Ferrocyankupfermembran erreicht, ohne dadurch den inneren Widerstand zu vergröſsern. Die elektromotorische Kraft schwankt zwischen 1,10—0,80 Volt. Die Beteiligung der Luft ergiebt sich aus einem raschen Abfall der elektromotorischen Kraft bei Verhinderung des Luftzutritts. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 541—43. 20/5.) BÖTTGER.

K. Koelichen, *Periodische Erscheinungen bei der Elektrolyse.* Ähnliche Erscheinungen wie OSTWALD bei der Auflösung des Chroms (Z. physik. Ch. **35**. 33. 204; C. **1900**. II. 935. 1053) hat KÜSTER bei der Elektrolyse von Lsgg. von Schwefelantimon in Schwefelnatriumlsg. beobachtet. Der Vf. hat diese Erscheinung untersucht. Sie hängt zusammen mit der B. eines Überzuges von Schwefel auf der Anode, die eine Widerstandserhöhung bewirkt. Durch Zutritt von Schwefelionen wird der Schwefel unter B. von Polysulfidanionen gelöst, wodurch der Widerstand wieder kleiner, der Strom stärker wird. Dann erfolgt erneute Abscheidung von Schwefel etc. Weshalb diese Erscheinung periodisch ist und nicht immer zu einem stationären Zustande führt, ist nicht völlig aufgeklärt. Die Erscheinung ist nicht an die Ggw. von Antimon gebunden u. tritt bei Lsgg. von allen Alkalisulfiden auf. Der Vf. beschreibt einen Registrierapp., durch den die periodischen Stromschwankungen gemessen werden. Das Eintreten der Erscheinung ist abhängig von der Konzentration des Sulfids, von der Menge des Polysulfidschwefels, der Stromstärke, der Temperatur, der Anodenbeschaffenheit u. anderen, noch nicht aufgeklärten Umständen. — An der Debatte beteiligten sich COEHN, LIEBENOW u. HABER, die über ähnliche Beobachtungen berichteten, sowie OSTWALD u. NERNST. (VIII. Hauptvers. d. Dtsch. elektrochem. Ges. [18/4.*] Freiburg i. B.; Z. f. Elektrochemie **7**. 629—35. 23/5. Clausthal.) BODLÄNDER.

F. Winteler, *Über die Bildung von überchlorsauren Salzen durch Elektrolyse.* Die Perchlorate verdienen wegen der Leichtigkeit ihrer Darst. u. wegen ihres hohen Sauerstoffgehaltes technische Beachtung, namentlich in der Sprengstoffindustrie. Es wurde der Einfluſs der Konzentration des Elektrolyten, der Stromdichte, der Temperatur und des Elektrodenmaterials auf die elektrolytische Darst. von Perchloraten aus Chloraten untersucht. Die Konzentration der Lsg. an Chlorat hat unter sonst gleichen Bedingungen, solange sie nicht unter ein Minimum sinkt, keinen bedeutenden Einfluſs auf die Stromausbeute. Die Ausbeute an Perchlorat steigt sehr stark mit der Stromdichte. Bei 0° ist die Stromausbeute bei einer Stromdichte von 10 Amp. auf den qdm doppelt so groſs wie bei 1 Amp. Bei 20° steigt unter den gleichen Umständen die Stromausbeute von 20 auf 70%. Bei höheren Temperaturen nimmt ebenfalls die Stromausbeute mit der Stromdichte zu; es ist aber bei hohen Temperaturen die Stromausbeute sehr klein. Die Ausbeute ist bei glatten Platinelektroden wesentlich gröſser, als wenn die Anode mit Platinmohr bedeckt ist. Es tritt unter Bedingungen, die eine reichliche Perchloratbildung begünstigen, an der Anode ein Gas auf, das der Vf. für eine besondere Sauerstoffmodifikation, u. zwar für das *Antozon* von SCHÖNBEIN u. MEISSNER ansieht. Es wurde versucht, ob auch direkt aus Chlorid Perchlorat entstehen kann. Es ergab sich aber, daſs die Perchloratbildung vom Chlorat ausgeht, und daſs sie klein ist, solange der Chloridgehalt bedeutend ist. Erst wenn dieser unter eine ziemlich tiefe Grenze gesunken ist, wird die Perchloratbildung stark. Dieselben Umstände, welche die B. von Chlorat aus Chlorid begünstigen, z. B. Zusatz von Bichromat, begünstigen auch die Perchlorat-

bildung. Zusatz von Chlornatrium befördert, Zusatz von Natriumhydrat verringert ebensowohl die Chlorat- wie die Perchloratbildung. Zu beachten ist bei Unters. der Stromausbeuten unter bestimmten Bedingungen, daſs die Rkk. sich in unmittelbarer Nachbarschaft der Elektroden abspielen, u. daſs dort die Fl. ganz anders sauer oder alkal. reagieren kann, als in der Mitte des Bades. Es haben daher die Angaben über den Einfluſs bestimmter Badzusätze nur Bedeutung, wenn die Form und der Abstand der Elektroden voneinander und von der Gefäſswand u. andere Umstände mitgeteilt werden, aus denen man Schlüsse auf die Alkalinität oder Acidität in der Nähe der Elektroden ziehen kann. (VIII. Hauptvers. d. Dtsch. elektrochem. Ges. [18/4.*] Freiburg i. B.; Z. f. Elektrochemie 7. 635—42. 23/5.) BODLÄNDER.

E. H. Riesenfeld, *Über elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel.* Wenn man in ein U-Rohr eine Lsg. eines Elektrolyten in Phenol bringt und in beiden Schenkeln das Phenol mit einer wss. Lsg. desselben Elektrolyten überschichtet, so wird bei Stromdurchgang eine Konzentrationsänderung an beiden Grenzflächen eintreten. An welcher Grenzfläche eine Konzentrationsvermehrung, an welcher eine Verminderung eintritt, hängt von dem Verhältnis der Überführungszahlen des Salzes in beiden Elektrolyten ab und läſst sich aus diesem Verhältnis berechnen. Umgekehrt kann man aus der Konzentrationsverschiebung und der bekannten Überführungszahl in dem einen Medium die im anderen Medium berechnen. So ergab sich als Überführungszahl des *Jodkaliums* im Phenol die Zahl 0,81. (VIII. Hauptvers. d. Dtsch. elektrochem. Ges. [18/4.*] Freiburg i. B.; Z. f. Elektrochemie 7. 644—48. 23/5.) BODLÄNDER.

K. Elbs, *Über die elektrochemische Reduktion von Ketonen.* Während durch Zinkstaub und Eg. nur diejenigen Ketone leicht reduziert werden, die zwei aromatische Reste an der CO-Gruppe enthalten, werden solche mit nur einem unmittelbar gebundenen aromatischen Rest schwer u. langsam, alle anderen gar nicht reduziert. Dagegen gelingt die elektrochemische Reduktion bei allen Ketonen unter Anwendung von Anoden und Kathoden aus Blei, wobei die Anodenfl. Sodalsg. oder 10%ige Schwefelsäure, die Kathodenfl. verd. A. ist, der mit 2% Natriumacetat oder 1% Schwefelsäure versetzt ist. Die Stromdichten sind 0,5—1 Amp. auf den qdm, die Temperatur ist 50—90°. In schwach alkal. Lsg. liefern fette und fettaromatische Ketone Gemische von A. u. Pinakon, rein aromatische Ketone geben sekundäre AA. In schwach schwefelsaurer Lsg. entstehen aus fetten und fettaromatischen Ketonen Gemische aus A. und Pinakon, aus rein aromatischen Pinakone neben wenig A.; leicht veränderliche Pinakone, wie z. B. Benzpinakon, werden dabei in β-Pinakoline verwandelt. Die elektrochemische Reduktion in schwach alkal. Lsg. eignet sich besonders zur Darst. von Benzhydrol und seinen Homologen, wobei bis zu 90% Ausbeuten erhalten werden. (VIII. Hauptvers. d. Dtsch. elektrochem. Ges. [18/4.*] Freiburg i. B.; Z. f. Elektrochemie 7. 644. 23/5.) BODLÄNDER.

Philippe A. Guye, *Notiz über die aktiven Amylderivate.* Auf Grund der von MARCKWALD und MACKENZIE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 478 u. 485; C. **1901**. I. 666) bewirkten Reindarstellung von aktivem Amylalkohol u. der Kenntnis des Verhältnisses des Drehungsvermögens desselben und desjenigen (der Firma CLANDON), welchen der Vf. zur Darst. verschiedener Derivate benutzt hat, hat der Vf. eine Umrechnung der Werte des Drehungsvermögens durchgeführt. Der Koeffizient ist 1,305, resp. 1,309 für Derivate der Valeriansäure. Die folgenden Zahlen sind nach dem Vf. als die Werte des Drehungsvermögens von Stoffen zu betrachten, die aus reinem aktivem Amylalkohol erhalten worden sein würden:

	t	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	t	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
Ameisensäureamylester . .	20°	+ 2,62	+ 3,04	70°	+ 2,58	+ 2,99
Essigsäureamylester . . .	20°	+ 3,30	+ 4,29	57°	+ 3,27	+ 4,25
Propionsäureamylester . . .	20°	+ 3,61	+ 5,20	67°	+ 3,50	+ 5,04
N-Buttersäureamylester . .	20°	+ 3,51	+ 5,54	65,6°	+ 3,31	+ 5,23
N-Valeriansäureamylester. .	20°	+ 3,29	+ 5,66	—	—	—
Capronsäureamylester . . .	20°	+ 3,13	+ 5,82	—	—	—
Heptylsäureamylester . . .	20°	+ 2,88	+ 5,76	—	—	—
Caprylsäureamylester . . .	20°	+ 2,74	+ 5,86	—	—	—
Nonylsäureamylester . . .	20°	+ 2,54	+ 5,79	—	—	—
Laurinsäureamylester . . .	20°	+ 2,03	+ 5,48	—	—	—
Palmitinsäureamylester . .	20°	+ 1,67	+ 5,44	50°	+ 1,51	+ 4,92
Stearinsäureamylester . . .	20°	+ 1,66	+ 5,88	—	—	—
N-Valeriansäureamylester. .	16,8°	+ 3,90	+ 6,71			
Isovaleriansäureamylester .	15°	+ 1,70	+ 2,92			
Racemischer Methyläthylessigsäureamylester . . .	16,8°	+ 3,51	+ 6,04			
Monochloressigsäureamylester	22°	+ 4,49	+ 3,39	60°	+ 4,38	+ 7,20
Dichloressigsäureamylester .	22°	+ 3,61	+ 7,18	60°	+ 3,46	+ 6,89
Trichloressigsäureamylester .	22°	+ 3,54	+ 8,27	60°	+ 3,37	+ 7,87
Monochlorpropionsäureamylester	22°	+ 3,97	+ 7,09	—	—	—
Benzoësäureamylester . . .	22°	+ 6,47	+12,42			
Phenylessigsäureamylester .	22°	+ 4,92	+10,13			
Phenylpropionsäureamylester	22°	+ 2,81	+ 6,17			
o-Toluylsäureamylester. . .	20°	+ 5,94	+12,24			
p-Toluylsäureamylester. . .	20°	+ 6,67	+13,74			
o-Nitrobenzoësäureamylester.	18°	— 0,72	— 1,71	75°	+ 1,17	+ 2,77
m-Nitrobenzoësäureamylester	19°	+ 7,63	+18,08	75°	+ 5,58	+13,22
p-Nitrobenzoësäureamylester	17°	+ 9,04	+21,42	75°	+ 6,29	+14,91
o-Brombenzoësäureamylester	16°	+ 2,45	+ 6,64	75°	+ 1,87	+ 5,07
m-Brombenzoësäureamylester	16°	+ 3,52	+ 9,54	75°	+ 2,60	+ 7,05
p-Brombenzoësäureamylester	16°	+ 4,15	+11,25	75°	+ 3,07	+ 8,32
o-Amidobenzoësäureamylester	17°	+ 7,80	+16,15	75°	+ 6,51	+13,47
m-Amidobenzoësäureamylester	18°	+ 6,46	+13,37	75°	+ 5,61	+11,61
p-Amidobenzoësäureamylester	—	—	—	75°	+ 5,47	+11,32
m-Toluylsäureamylester . .	20°	+ 6,59	+13,57	—	—	—
Äthylamyl	17°	+ 8,26	+ 8,26	60°	+ 7,95	+ 7,95
Propylamyl	16°	+ 8,40	+ 9,58	54°	+ 8,16	+ 9,30
Isobutylamyl	20°	+ 7,71	+ 9,87	57°	+ 7,39	+ 9,46
Diamyl	21°	+15,76	+22,38	78°	+15,74	+22,35
Methylester akt. Valeriansäure	22°	+22,03	+25,55			
Äthylester „ „	22°	+17,59	+22,87			
Propylester „ „	22°	+15,29	+22,02			
N-Butylester akt. Valeriansäure	22°	+13,87	+21,91			

	t	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
Isobutylester akt. Valeriansäure	22°	+13,78	+21,77
Benzylester akt. Valeriansäure	22°	+ 6,95	+13,34.

(Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25.** 544—50. 20/5. Genf. Lab. de chimie physique.) Böttger.

R. C. Farmer, *Eine neue Bestimmungsmethode der hydrolytischen Dissociation.* Die gebräuchliche Methode der Bestimmung der hydrolytischen Dissociation durch die Verseifungsgeschwindigkeit eines Esters ist namentlich dann, wenn die zu untersuchende S. oder Base in W. schwer l. ist, nicht anwendbar. Vf. schlägt eine neue Methode vor, bei der die freie S. oder Base durch Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln bestimmt wird.

Man schüttelt die wss. Lsg. des Salzes einer schwachen S. oder Base mit einer bekannten Menge Bzl. oder einem anderen Lösungsmittel, welches nur eines der Dissociationsprodd. auszieht. Aus der extrahierten Menge kann man den Grad der Hydrolyse des Salzes berechnen, wenn man den Verteilungskoeffizienten für die Substanz zwischen den beiden Lösungsmitteln vorher bestimmt hat. Die mit einem Salz des Hydroxyazobenzols gefundenen Werte bei verschiedener Konzentration stimmten mit denen, welche die Arrhenius'sche Formel fordert, überein. Es ergaben sich bei 25° folgende Mittelwerte:

Verdünnung in Litern	32	50	64	80	100
Hydrolytisch dissociiert in Prozenten . .	0,91	1,09	1,24	1,32	1,60.

Infolge der starken Färbung des Hydroxyazobenzols wurden die Bestimmungen gravimetrisch ausgeführt, doch dürfte sich in den meisten Fällen der volumetrische Weg mehr empfehlen. Verss. mit schwachen Basen wurden noch nicht angestellt. (Proceedings Chem. Soc. **17.** 129. 3/6. [31/5.].) Fahrenhorst.

J. J. Kanonnikow, *Zur Frage über den kritischen Zustand.* Vf. behandelt die Frage über die Gröfse des kritischen Volums an der Hand vorhandener experimenteller Daten von Nadeshdin, Young, Ramsay u. Young, Battelli, Golyzyn u. anderen, welche er in etwa folgendem Resumé zusammenfafst: 1. Das experimentell gefundene kritische Volum ist gleich dem Doppelten der Gröfse b in der Formel von van der Waals. — 2. Die van der Waals'sche Gröfse b steht in bestimmter Relation zum wahren, von den Molekülen eingenommenen Raum. Es ist $b = 4\sqrt{2}\,r\,d$, worin r die Lorenz-Lorentz'sche Konstante $\frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d}$, d die theoretische Dichte des Stoffes bezeichnen. — 3. Im kritischen Punkt findet eine Veränderung der Wertigkeit des Kohlenstoffs und Sauerstoffs statt, wobei ersterer sechs, letzterer vier- bis sechswertig werden kann. — 4. Im kritischen Punkt hat ein Stoff denselben Zustand u. dieselbe Struktur, wie in verd. Lsgg. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33.** 197—230. 13/5. [Jan.] Kasan.) Dauge.

G. Bredig, *Über die Chemie der extremen Temperaturen.* Der Vf. bespricht zusammenfassend die Methoden der Messung sehr hoher und sehr niedriger Temperaturen, die Mittel zu ihrer Erreichung, die Gründe, weshalb die praktisch erreichten Temperaturen meist hinter dem theoretischen Quotienten von Reaktionswärme und Wärmekapazität erheblich zurückbleiben, und die Frage, in welchem Sinne sich die chemischen Erscheinungen bei extremen Temperaturverschiebungen verschieben. Bei hohen Temperaturen wiegen die endothermen, bei tiefen die exothermen Systeme vor, während bei letzteren viele endotherme Systeme instabil sind. Die Reaktionsgeschwindigkeiten erleiden mit sinkender Temperatur eine sehr grofse Verzögerung,

wodurch gerade viele instabile Verbb. scheinbar beständig werden. Dem thermodynamischen Gesetze, daſs tiefere Temperaturen Prozesse begünstigen, bei denen Wärme frei wird, entspricht es auch, daſs nach QUINTON in den früheren heiſseren Perioden der Erde diejenigen Tierarten vorherrschten, welche wenig oder gar keine Wärme entwickelten, während mit zunehmender Abkühlung der Erde die Tiere mit stärkerer positiver Wärmeentwickelung in den Vordergrund treten. — Die Abhandlung ist sehr fesselnd geschrieben und auch abgesehen von den mannigfachen Anregungen, die sie bietet, durch die Fülle der Litteraturnachweise von groſsem Nutzen. (Leipzig 1901. S. Hirzel. 32 SS. Sonderabdruck aus der Physikalischen Zeitschr **2**.)
BODLÄNDER.

R. Abegg, *Eine neue Methode zur Bestimmung von Ionenbeweglichkeiten.* Auf Anregung des Vfs. hat STEELE die Methode ausgearbeitet und über die Ergebnisse berichtet (Proceedings Chem. Soc. **17**. 5; C. **1901**. I. 492). Wird die Lsg. eines Salzes von der eines zweiten Salzes mit gleichem Anion über- oder unterschichtet, so wird die Grenze zwischen beiden Lsgg. bei Stromdurchgang scharf bleiben, wenn das Kation in der der Anode zugewandten Lsg. langsamer wandert. Wird an der anderen Seite die Lsg. mit der eines Salzes von gleichem Kation über- oder unterschichtet, so bleibt auch hier die Grenze scharf, wenn die der Kathode zugewandte Lsg. das langsamer wandernde Anion enthält. Die Grenzen lassen sich auch ohne Anwendung gefärbter Salze als Indikatoren an der verschiedenen Lichtbrechung der verschiedenen Lsgg. leicht erkennen, und ihre Verschiebung läſst sich messen. Dadurch und durch die Möglichkeit, die untersuchte Lsg. gelatinefrei und nur die Indikatorlsgg. gelatiniert zu benutzen, unterscheidet sich die Methode von der von MASSON (Z. physik. Ch. **29**. 501). Das Verhältnis der Geschwindigkeiten, mit denen sich die beiden Grenzen fortbewegen, giebt das Verhältnis der beiden Ionenbeweglichkeiten des mittleren Elektrolyten. (VIII. Hauptvers. d. D. elektrochem. Ges. [18/4.*] Freiburg i. B.; Z. f. Elektrochemie **7**. 618—22. 16/5.) BODLÄNDER.

Cl. Immerwahr, *Berichtigung.* Es wird eine irrtümliche Zahlenangabe der Arbeit: „Löslichkeit von Schwermetallniederschlägen“. (Z. f. Elektrochemie **7**. 481; C. **1901**. I. 769) richtig gestellt. (Z. f. Elektrochemie **7**. 625. Breslau 16/5.) BODLÄNDER.

T. Ericson-Aurén, *Über die Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in sauren Lösungen.* (Z. anorg. Ch. **27**. 209—53. 21/5. [29/3.]. — C. **98**. II. 1005.) RUFF.

Ed. Schär, *Über physikalische und chemische Veränderungen der Eisenoxydsalze in ihren Lösungen.* Die Abhandlung beschäftigt sich eingehend mit den Farbenveränderungen der Eisenoxydsalze, welche schon häufig das Interesse der Chemiker (wie SCHÖNBEIN, FLÜCKIGER, WIEDEMANN) erweckt und zu Unterss. angeregt haben. Es handelte sich bei den vorgenommenen Verss. insbesondere um näheren Aufschluſs über folgende Punkte:

1. Einfluſs der hydrolytischen Dissociation auf die Färbung von Ferrisalzlsgg. verschiedener Stärke bei Verdünnung (in gewöhnlicher Temperatur), sowie bei Erwärmung der verd. Lsgg. — 2. Art der durch Dissociation, bezw. durch Verd. und Erhitzung wss. Lsgg. bewirkten Färbungen im Vergleiche zu den bei alkoh. Lsgg. auftretenden Färbungen und Lsgg. — 3. Farbveränderungen (bezw. Dissociationserscheinungen) bei Erwärmung alkoh. Lsgg. — 4. Einfluſs des W. und des A., sowie der Erwärmung auf die Intensität gewisser chemischen Rkk. der Ferrisalze. — 5. Einfluſs der Haloidsalze auf Färbung (Dissociationsverhältnisse) bei wss. und alkoh. Lsgg. — 6. Einw. der SO_2 auf die Färbung, sowie auf einzelne Oxydationswirkungen von Ferrisalzen. — Für die vergleichende Feststellung der beobachteten Färbungen wurde die RADDE'sche internationale Farbentafel benutzt. Da eine kurze Wiedergabe der zahlreichen Beobachtungen im Rahmen des Centralblatts nicht mög-

lich ist, so mufs auf das Original verwiesen werden. (Arch der Pharm. 239. 257 bis 283. 25/5. [31/3.]. Strafsburg. Pharm. Univ.-Inst.) v. Soden.

William Duane, *Über die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen* (Figg. 6, 7, 8). Es werden zwei Methoden beschrieben, nach denen man den Verlauf einer Rk. durch physikalische Hilfsmittel verfolgen kann. Die erste Methode beruht auf der Änderung des Brechungsindex, die zweite auf der des Volums eines in einer Umsetzung begriffenen Systems. Bei der ersten nur auf durchsichtige Medien anwendbaren Methode wird folgendes Prinzip benutzt. Man läfst durch einen senkrecht auf der Ebene der Zeichnung (Fig. 6) befindlichen Schlitz *S* Licht durch die Sammellinse u.

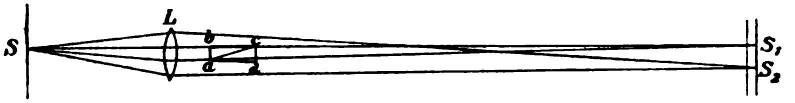


Fig. 6.

das Rohr *abcd* gehen. *ab* u. *cd* sind planparallele, aber gegeneinander etwas geneigte Glaswände; die Glasplatte *ac* teilt das Gefäfs in zwei keilförmige Kammern. Das Licht, das neben *abcd* vorbeigeht, wirft auf einen Schirm das Bild S_2 des Schlitzes *S*, während das Licht, das durch *abcd* geht, das Bild S_1 giebt. Ändert sich während einer Rk., der nur die Fl. in einer der beiden Kammern, z. B. *acd* unterliegt, deren Brechung, so wird das Bild S_1 sich gegen S_2 verschieben. Diese Verschiebung ist ein Mafs der chemischen Rk. Sie wird gemessen, indem man eine photographische Platte an Stelle des Schirmes bringt und mit passender gleichmäfsiger Geschwindigkeit bewegen läfst. Es zeichnen sich auf der Platte die Bilder S_1 u. S_2 in Form von Linien auf, deren Abstand sich im Verlauf der Rk. ändert (Fig. 6).

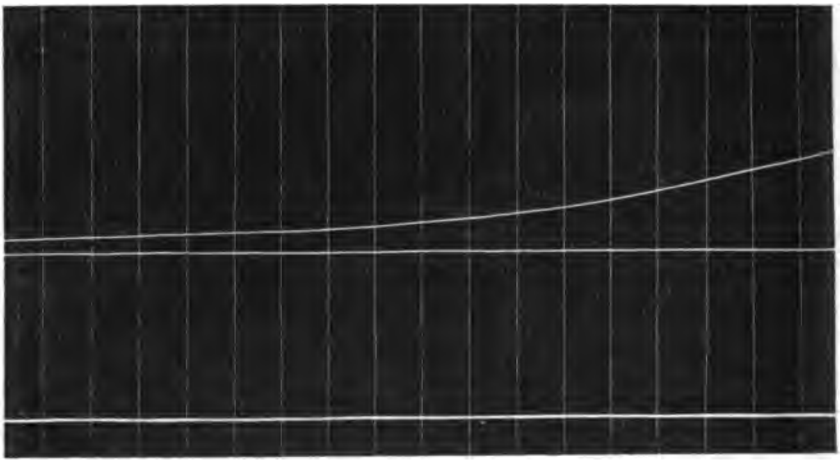


Fig. 7.

Nachdem die Rk. beendet ist, bleiben die Bilder S_1 und S_2 gleich weit entfernt, und die von ihnen gezeichneten Kurven sind parallele Grade, deren Abstand den Einflufs der beendeten Rk. ergiebt. Man teilt die Platte durch vertikale Linien, die die Geschwindigkeit angeben, mit der sich die Platte bewegt hat: Die Figur giebt die Kurven, die bei Inversion einer 25°/₀igen Rohrzuckerlsg. durch Salzsäure erhalten wurden. Es läfst sich aus ihnen der Fortgang der Inversion bestimmen. Der Rohr-

zuckergehalt nahm, wie sich aus den Kurven ergiebt, in 225 Minuten von 25% auf 3,23% ab; jeder vertikale Strich entspricht 15 Minuten. Für die Berechnung wurde angenommen, daſs die Änderung des Brechungsindex der Abnahme des Rohrzuckergehaltes proportional ist. Es ergaben sich nach der GULDBERG-WAGE'schen Formel für die Konstante k:2,3026 Werte, die von 0,00535 bei 25% auf 0,00385 bei 3,23% regelmäſsig abnehmen. Diese Abweichung von der theoretischen Konstanz führt der Vf. auf einen etwas groſsen Gehalt der Lsg. an Salzsäure zurück.

Für die Verfolgung des Reaktionsverlaufes aus der Volumänderung benutzt der Vf. den App. Fig. 8. Die zu untersuchende Lsg. wird von C aus in die Spirale eingefüllt, so daſs sie bis in die Kapillare AB tritt. In das Gefäſs A bringt man Quecksilber oder eine andere mit der Versuchsfl. nicht mischbare und nicht reagierende Fl. Man verlegt die Grenze zwischen Quecksilber und wss. Lsg. in die Nähe von A, wenn die Lsg. sich während der Rk. kontrahiert, oder an das entgegengesetzte Ende der Kapillare AB, wenn eine Ausdehnung stattfindet. Die Spirale befindet sich in einem gut funktionierenden Thermostaten. Die Verschiebung der Grenze während der Rk. kann nach irgend einer von den Methoden graphisch aufgenommen werden, nach denen Thermometerkurven geschrieben werden. Auch zur Prüfung dieser Methode diente die Inversion von Rohrzucker. Die Länge der Kapillare war 36 cm, der Querschnitt 1 qmm, die Spirale faſste etwa 100 ccm Lsg., die Temperatur war 25,872°. Auch hier nahm die Inversionskonstante ab, und zwar von 0,00318 bei 25% Rohrzucker auf 0,00245 gegen Schluſs der Rk. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **11**. 349—56. Univ. of Colorado. Mai.) BODLÄNDER.

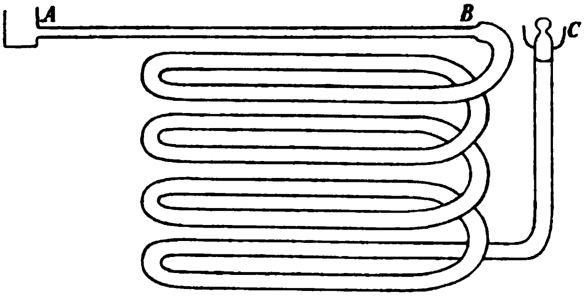


Fig. 8.

Thomas Bayley, *Beziehungen zwischen Atomgewicht, Atomvolum und Schmelzpunkt.* Es werden Berechnungen über das Verhältnis dieser Gröſsen bei den einzelnen Elementen mitgeteilt. Welches Gesetz der Vf. aus den Zahlen ableiten will, ist dem Ref. nicht verständlich. (Vgl. Chem. News **80**. 282; C. **1900**. I. 163. 24/5.) (Chem. News **82**. 243—45. 24/5.) BODLÄNDER.

Henry C. Jones und **B. Palmer Caldwell**, *Beitrag zum Studium wässeriger Lösungen von Doppelsalzen.* IV. *Jodide, Cyanide, Nitrate und Sulfate.* (Vgl. JONES und KNIGHT, Amer. Chem. J. **22**. 110; C. **99**. II. 602.) Es wurde durch Leitfähigkeitsmessungen geprüft, ob Salze, welche zusammen als Molekülverbb. krystallisieren, auch in ihren gemeinsamen Lsg. noch ganz oder zum Teil miteinander verbunden seien. Es wurde die Leitfähigkeit einer gemischten Lsg. unter der Annahme, daſs die Komponenten sich nicht verbinden, nach den von MAC GREGOR gegebenen Formeln aus der Leitfähigkeit der Komponenten berechnet und mit der gefundenen verglichen. Die Leitfähigkeitsbestimmungen wurden zum Teil von den Vff. ausgeführt, zum Teil der Litteratur entnommen. Von den Jodiden zeigten das *Kaliumkadmiumjodid* und *Strontiumkadmiumjodid* noch in Verdünnungen von 1:2000 die Existenz von Doppelsalzen, die sich bei steigender Verdünnung immer mehr spalten. *Kaliummerkuricyanid*, $K_2Hg(CN)_4$, ist in den Lsgg. als ungespaltenes Doppelsalz vorhanden,

das auch bei der Verdünnung sich nicht merklich spaltet. Von den Nitraten wurden die *Doppelnitrate von Praseodymium und Neodymium* untersucht. Die Leitfähigkeit des Neodymiumnitrats ist etwa 30⁰/₀ größer als die des Praseodymiumnitrats. Das Ammoniumdoppelsalz des Praseodymiums ist schon in $^1/_{20}$-n. Lösung völlig in seine Komponenten gespalten, das des Neodymiums in $^1/_{500}$-n. Lsg.

Von den *Doppelsulfaten* wurden die *des Ammoniums und Magnesiums*, des *Ammoniums und Kupfers*, des *Ammoniums und Ferroeisens*, des *Ammoniums und Kadmiums*, des *Ammoniums und Nickels* u. des *Kaliums und Nickels* untersucht. Alle Salze bestehen noch in ziemlich verdd. Lsgg. zum Teil u. sind anscheinend erst in $^1/_{2000}$-n. Lsg. völlig gespalten, während die Alaune schon in $^1/_{200}$-n. Lsg. gespalten sind. — Bei dem Vergleich der Lsgg., die direkt aus den Doppelsalzen $KCdCl_3$, $K_2Ni(SO_4)_2$, $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2$ und $(NH_4)_2Cd(SO_4)_2$ hergestellt waren, mit den gleich zusammengesetzten Lsgg., die aus den einzelnen Salzen bereitet waren, ergeben sich für die Lsgg. der Doppelsalze Leitfähigkeiten, die 1—2⁰/₀ kleiner waren als die Leitfähigkeiten der gemischten Lsgg. Die Vff. schließen daraus, daß Doppelsalze, die sich schon einmal gebildet haben, nicht so weitgehend sich spalten wie Mischungen der Komponenten. (Die naheliegende Frage, ob die Unterschiede beider Lsgg. nicht mit der Zeit verschwinden, ob die B. und Zers. der Doppelsalze nicht eine gewisse Zeit erfordert, scheinen sich die Vff. nicht gestellt zu haben. Ref.)

Auch durch kryoskopische Unterss. der Lsgg. der einzelnen Salze und ihrer Gemische haben die Vff. die Ggw. der ungespaltenen Doppelsalze in den Lsgg. nachgewiesen. Untersucht wurden $K_2Hg(CN)_4$, K_2CdJ_4, $(NH_4)_2Cd(SO_4)_2$, $(NH_4)_2Cu(SO_4)_2$ und $(NH_4)_2Pr(NO_3)_5$. Kadmiumsulfat, Kaliumkadmiumjodid, Praseodymiumnitrat u. Ammoniumpraseodymiumnitrat zeigen bei der Verdünnung nicht eine regelmäßig ansteigende Molekularerniedrigung, sondern ein deutliches Minimum in etwa 0,2-n. Lsg. Bei Zunahme der Konzentration steigt die Molekularerniedrigung ziemlich beträchtlich. (Amer. Chem. J. **25**. 349—90. Mai. John's Hopkins Univ.) Bodländer.

C. T. Heycock und **F. H. Neville**, *Über die Resultate der Abschreckung von Kupfer-Zinn-Legierungen.* Die Untersuchungen von Roberts-Austen, Stanfield und den Vff. über die Erstarrungskurven von Kupfer-Zinn-Legierungen ergeben keine einfachen Verhältnisse. Die Untersuchung der Abkühlungskurve der Legierungen vor und nach der Erstarrung zeigt an einigen Stellen der Kurve, die der festen Legierung angehören, eine Wärmeentwickelung. Auch das photographische Bild des durch Ätzmittel oder mäßige Erwärmung der Platten hervorgerufenen Reliefs zeigt gewisse Unregelmäßigkeiten, insofern auch die in der Grundmasse vorhandenen größeren Krystalle nicht, wie man erwarten sollte, einfach sind, sondern aus verschiedenen Stoffen aufgebaut zu sein scheinen. Diese Beobachtungen fanden ihre beste Deutung durch die Anschauungen, welche Roozeboom (Z. physik. Ch. **30**. 473; C. **1900**. I. 8) über das Auftreten fester Lsgg. bei gewissen Temperaturen und ihren Zerfall bei tieferen Temperaturen entwickelt hat. Um diese Anschauungen zu prüfen, erwärmten die Vff. in einem Zinnbade verschiedene Proben derselben Kupfer-Zinn-Legierung in Reagensröhren aus Jenenser Glas und schreckten sie, nachdem das Zinnbad bestimmte, unter dem F. der Legierungen liegende Temperaturen erreicht hatte, durch Werfen der Reagensröhren in k. W. ab. Bei der mkr. Untersuchung des durch Erwärmen der geschliffenen Platten hervorgerufenen Reliefs zeigte sich, daß bei den Temperaturen, bei denen die Abkühlungskurve der festen Legierung eine Wärmeentwickelung aufwies, sich das Gefüge der Legierung änderte. Die schnell gekühlten Proben zeigten ein anderes Aussehen als die langsam gekühlten, weil erstere noch gewisse Mischkrystalle oder Verbb. enthielten, die beim langsamen Kühlen zerfielen. Das, was das Abschrecken gezeigt hatte, wurde auch durch die Erwärmung einzelner Proben auf Temperaturen, die tiefer lagen als der F. bestätigt. Es kann

dabei durch Erwärmung und Abschrecken das ursprüngliche Gefüge der Legierungen zum Verschwinden gebracht werden, indem Krystalle, die vorher verschiedene Zusammensetzung und verschiedenes Gefüge besafsen, eine feste Lsg. bilden, die durch Abschrecken erhalten bleibt. Erwärmt man aber wieder und läfst langsam abkühlen, so tritt die ursprüngliche Zeichnung wieder auf. Die Zeichnungen, welche langsam gekühlte Proben zeigen, lassen deshalb nicht immer die Vorgänge in den einzelnen Stadien der Abkühlung erkennen; sie geben nur das schliefslich bei gewöhnlicher Temperatur erreichte Gleichgewicht. Durch Abschrecken kann man den bei einer bestimmten höheren Temperatur herrschenden Zustand festhalten. (Proc. Royal Soc. London **68**. 171—78. [28/2.*].) Bodländer.

Adolf Heydweiller, *Über Gewichtsänderungen bei chemischer und physikalischer Umsetzung.* Landolt (Z. physik. Ch. **12**. 1; C. **93**. II. 315) hatte bei der Untersuchung dieses Gegenstandes bei gewissen Rkk., die in zugeschmolzenen Glasgefäfsen erfolgten Gewichtsänderungen beobachtet, die zwar klein waren, aber die Grenzen der Beobachtungsfehler überschritten. Der Vf. untersuchte in ähnlicher Weise wie Landolt einzelne Rkk. in zugeschmolzenen Gefäfsen u. fand gleichfalls in einzelnen Fällen Gewichtsabnahmen, die weit gröfser waren, als die erkennbaren Fehlerquellen möglich erscheinen liefsen. Bei einem Gesamtgewicht der eingeschlossenen Flüssigkeit von etwa 200 g wurden nur in zwei Fällen nach der Rk., die durch Umgiefsen der in einem Schenkel des ∩-förmigen Gefäfses befindlichen Lsg. in die in dem anderen Schenkel befindliche Lsg. bewirkt wurde, eine innerhalb der Fehlergrenzen bleibende Gewichtszunahme von 0,014 u. 0,019 mg beobachtet, in den anderen 18 Fällen eine Gewichtsabnahme bis zum Betrage von 0,217 mg. Eine sichere Gewichtsabnahme wurde in 5 Fällen konstatiert, und zwar bei der Einw. von Eisen auf Kupfersulfat in saurer oder basischer, nicht in neutraler Lsg., bei der Auflösung von saurem Kupfersulfat und bei der Wirkung von Kaliumhydroxyd auf Kupfersulfat.

Bei der Einw. des Eisens auf Kupfersulfatlsg. tritt eine Abnahme der magnetischen Permeabilität, die, wenn eine Beziehung zwischen elekromagnetischen Kräften und der Schwerkraft die Ursache der Gewichtsänderung ist, eine Gewichtszunahme hätte erwarten lassen. Die beobachtete Gewichtsabnahme spricht gegen die Wirksamkeit einer solchen Beziehung. Die Gewichtsabnahme entspricht einer Abnahme der freien äufseren Energie des Systems; vielleicht hängt sie damit zusammen, dafs bei den Rkk. eine Abnahme der freien inneren Energie erfolgt; es müfste dann bei der Rk. mehr Wärme entwickelt werden als der Abnahme der freien inneren Energie, die ohne Arbeitsleistung erfolgt, entspricht. (Ann. der Physik [4] **5**. 394—420. Breslau. Physikalisches Inst.) Bodländer.

Anorganische Chemie.

Leonh. Wacker, *Ventilierter Schwefel (Zolfo ventilato).* Zur Bekämpfung der durch den Pilz Oidium verursachten Blattkrankheit der Weinrebe wird fein verteilter Schwefel verwendet. Hierbei ist der Feinheitsgrad des Schwefels von gröfster Bedeutung, da der grobe Schwefel beim Ausstreuen und Bestäuben der Blätter zu Boden sinkt und dadurch verloren geht, und nur der feinere Staub sich gleichmäfsig über die Blätter der Rebstocks verteilt. Zuerst verwendete man Schwefelblumen, dann gemahlenen und gesiebten Roh- und raffiniertem Schwefel. Neuerdings kommt der „ventilierte Schwefel" immer mehr in Aufnahme. Die Operation des Ventilierens geschieht in der Weise, dafs fein gemahlener Schwefel durch ein Paternosterwerk gehoben u. demselben bei dem darauf folgenden Herabsinken ein kräftiger Luftstrom entgegengeführt wird. Die Luft trägt den staubförmigen Schwefel in grofse Lagerkammern, während grobe Teile sofort zu Boden fallen. Der Ventilator wird

nicht mit Luft, sondern mit einem Gas oder Gasgemisch gespeist, das möglichst wenig Sauerstoff enthält, um Explosionen des Schwefelstaubes zu verhüten. Es können direkt Feuergase verwendet werden. Der so erhaltene Schwefelstaub ist von blaßgelber Farbe und sieht dem präzipitierten Schwefel sehr ähnlich. Der Aschengehalt beträgt etwa 1°/₀.

Zur Feststellung der Feinheit dient das „Chancel"-Rohr, eine einseitig geschlossene Glasröhre von 20—25 cm Länge und ca. 1 cm Weite, abgeteilt in 100 Teilstriche. 5 g Schwefelstaub werden in das Rohr eingebracht, mit Schwefeläther bis zur Marke 100 aufgefüllt, geschüttelt und das vom Schwefel eingenommene Vol. in Graden abgelesen. Das Ablesen findet statt, sobald ein Aufhören des Niedersetzens des Schwefels im senkrecht gehaltenen Rohr bemerkt wird. Gewöhnlicher gemahlener und gesiebter Schwefel hat 50—55° Chancel, feine, gesiebte Sorten bis zu 70—75°, selten mehr, ventilierter Schwefel 90—95°. Bei genauen Bestimmungen benutzt man Seidesiebe. Es läge im Interesse der Industrie, Vereinbarungen bezüglich eines einheitlichen Chancel-Rohres, einheitlicher Siebe, sowie des zu verwendenden Ä. und der einzuhaltenden Temperatur zu treffen, da bisher die mit ein und demselben Staube in verschiedenen Röhren und verschiedenen Laboratorien erhaltenen Resultate noch recht wechseln. Vf. macht ferner Angaben über Gewinnung, Handelsbezeichnungen und Aschengehalte sizilianischen Schwefels. (Chem.-Ztg. **25**. 459—60. 25/5.) Woy.

N. A. Orlow, *Über die Zusammensetzung des käuflichen amorphen Bors.* Moissan fand in einem 1895 von ihm nach der gewöhnlichen Darstellungsmethode gewonnenen amorphen Bor ca. 50°/₀ freies Bor, ferner Bornatrium, Boreisen, Borwasserstoff, Borstickstoff und Borsäure. . Bei Anwendung von Magnesiumpulver erhielt er ein bedeutend reineres Präparat. Im käuflichen Borium amorphum werden die gleichen Beimengungen zu erwarten sein, wie im Präparate von Moissan. Vf. fand in einem Merck'schen Präparate glasähnliche Körnchen von B_2O_3, einen geringen Gehalt an Eisen und 9,81 und 8,32°/₀ W., im Mittel 9,07°/₀, was 20,83°/₀ H_3BO_3 entsprechen würde. Das W. ist bei 110° nicht flüchtig. Das amorphe Bor wurde bei 110—115° getrocknet, in ein Schiffchen geschüttet, dasselbe in ein Elementaranalysenrohr gebracht und darauf das W. im Luftstrome wie bei einer Elementaranalyse bestimmt, jedoch nur erhitzt, bis das Bor zu glimmen anfing, um die Oxydation des Borwasserstoffs zu vermeiden. Fitticá scheint (Chem.-Ztg. **25**. 259; C. **1901**. I. 971) ein amorphes Bor gleicher Zus. wie das von Moissan verwendet zu haben, welches zwar als ein recht gutes angesehen werden kann, zu den Experimenten Fitticá's jedoch nicht geeignet sein dürfte. (Chem.-Ztg. **25**. 465. 29/5. Pharmaz. Lab. der kaiserl. Univ. zu Kasan.) Woy.

S. A. Tucker und **H. R. Moody**, *Die Darstellung einiger neuen Metallboride.* Vff. beschreiben die B. und Eigenschaften der Boride des Zirkons, Chroms, Wolframs u. Molybdäns. Die Verbb. entstehen bei der Einw. eines Stroms von 200 bis 275 Ampère u. 60—75 Volt auf die Mischung der Metalle mit Bor im elektrischen Ofen. Es sind harte, krystallinische, spezifisch schwere Körper, welche sehr hoch schmelzen und durch SS. nicht leicht angegriffen werden. Die erhaltenen Verbb. besitzen die Formeln Zr_3B_4, CrB, WB_2 u. Mo_3B_4. Da die Boride des Kupfers und Wismuts nicht erhalten werden konnten, so scheint es, daß Bor große Affinität zu den Gliedern der Eisengruppe, nicht aber zu denen der Kupfergruppe besitzt. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 129—30. 3/6. [31/5.].) Fahrenhorst.

G. Bredig, *Das Wasserstoffsuperoxyd als Säure.* (Nach Verss. von Calvert.) Der Nachweis, daß Wasserstoffsuperoxyd eine S. ist, wurde auf verschiedenen Wegen erbracht. Es wird Wasserstoffsuperoxyd aus wss. Lsg. durch Äther in weit geringerem Maße extrahiert, wenn man zu der Lsg. ein Alkali setzt. Der Gefrierpunkt

von Natronlauge wird durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd nicht erniedrigt. Die Geschwindigkeit der Verseifung des Äthylacetats durch Alkali wird verringert, wenn man das Alkali durch Wasserstoffsuperoxyd neutralisiert. Die Leitfähigkeit von Alkalien wird durch Wasserstoffsuperoxyd erniedrigt, weil die von diesem gebildeten Anionen langsamer wandern als die Hydroxylionen, die infolge der Salzbildung verschwinden. Die Beweglichkeit der Anionen des Wasserstoffsuperoxyds ist 45. Daſs Wasserstoffsuperoxyd ein Anion bildet, welches bei der Elektrolyse in der Richtung des negativen Stromes wandert, wurde durch ein einem Vorlesungsvers. von NOYES und BLANCHARD (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 726; C. **1901**. I. 8) nachgebildetes Verf. direkt gezeigt. Das Wasserstoffsuperoxyd ist demnach eine schwache, aber ausgeprägte S., und seine Salze sind etwa eben so stark hydrolysiert, wie die der unterchlorigen S. (VIII. Hauptvers. d. Dtsch. elektrochem. Ges. [18/4.*] Freiburg i. B.; Z. f. Elektrochemie **7**. 622—24. 16/5.) BODLÄNDER.

E. H. Kraus, *Über einige Salze der seltenen Erden.* I. Salze: $R_2^{III}(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$. Bei 80° wurden aus verd. wss. Lsg. folgende zwei Salze dieser Reihe nach langsamem Verdunsten in guten Krystallen erhalten: 1. *Cersulfat*, $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$. Vollkommen farblose, durchsichtige, monokline Prismen, häufig nach (100) verzwillingt, 1,4656 : 1 : 1,1264, ac = 102° 40′. Gute basale (001) Spaltbarkeit. Ziemlich starke Doppelbrechung. D. 3,160. 2. *Praseodymsulfat*, $Pr_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$. Blaſsgrüne Krystalle, isomorph 1., 1,445 : 1 : 1,1157, ac = 101° 16′. Alles andere wie bei 1. Beide Salze sind in W. ziemlich schwer l., die mit W. erzielten Ätzfiguren sprechen für die prismatische Klasse des monoklinen Systems. D. 3,173. — II. Salze: $R_2^{III}(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. Vollkommener Isomorphismus, aber nicht überall dieselben Formen. 3. *Yttriumsulfat*, $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. Bei 35—40° aus dem in verd. H_2SO_4 gelösten Oxyd schöne farblose durchsichtige Krystalle von kurz- oder auch langprismatischem Habitus. Monoklin, 3,0284 : 1 : 2,0092, ac = 118° 25′. Spaltbarkeit nach der Basis sehr vollkommen, nach (10$\bar{1}$) vollkommen. Nach (100) Zwillinge. Optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene. 4. *Praseodymsulfat*, $Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. Darstellung wie bei 3., aber bei 20—25°. Mehr tafeliger Habitus. Zwillinge nach (100). Monoklin, prismatisch, 2,9863 : 1 : 1,9995, ac = 118° 0′. Spaltbarkeit wie bei 3. Schwache Doppelbrechung. 5. *Neodymsulfat*, $Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. Monoklin, prismatisch, 2,980 : 1 : 1,997, ac = 118° 18′. Tafeln nach der Basis, danach auch höchst vollkommene Spaltbarkeit. Sehr schwacher Pleochroismus, schwache Doppelbrechung. 6. *Erbiumsulfat*, $Er_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. Darstellung genau wie bei 4. Schöne, vollkommen durchsichtige, etwas rötliche Krystalle. 3,0120 : 1 : 2,0043, ac = 118° 27′. Ziemlich dünne Tafeln nach der Basis, danach höchst vollkommene, nach (10$\bar{1}$) minder gute Spaltbarkeit. Schwache Doppelbrechung. Die Sulfate 3—6 erhalten in k. W. nach 15—20 Sekunden vollkommen rechts- und linkssymmetrische Ätzfiguren auf der Basis, die auf der entgegengesetzten Fläche (00$\bar{1}$) um 180° gedreht erscheinen. D. bei 3. 2,558 (Diff. +0,261), bei 4. 2,819 (Diff. +0,031), bei 5. 2,850 (Diff. —0,119), bei 6. 2,731. Das von FOCK untersuchte Samariumsulfat ist vollkommen isomorph. — III. Salze: $R_2^{III}(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$. 7. *Lanthansulfat*, $La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$. Darstellung durch Auflösen von $La_2(SO_4)_3$ bei 4° C. in W. und Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft. Ziemlich kleine, farblose, durchsichtige, hexagonal-bipyramidale Prismen. a : c = 1 : 0,7356. Spaltbarkeit nicht beobachtet. Optisch einaxig. Ziemlich schwache positive Doppelbrechung. 8. *Cersulfat*, $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$. Durch Verdunstenlassen der wss. $Ce_2(SO_4)_3$-Lsg. bei 40—50° sehr schöne, kleine, vollkommen durchsichtige, farblose Prismen wie beim La-Sulfat, a : c = 1 : 0,729 58. Sonst ganz wie 7. Die Sulfate 7. und 8. geben in k. W. besonders auf den Pyramidenflächen schöne asymmetrische Ätzfiguren, deren Anordnung auf die hexagonal-bipyramidale Klasse hindeutet. D. bei 7. 2,821, bei 8. 2,831. — IV. Salze: $R_2^{III}(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 \cdot$

$8H_2O$. 9. *Lanthanammoniumsulfat*, $La_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 \cdot 8H_2O$. Durch Verdunstenlassen der wss., mit $(NH_4)_2SO_4$ im Überschuſs versetzten $La_2(SO_4)_3$-Lsg. an der Luft vollkommen farblose, durchsichtige, ziemlich groſse, flache Prismen. Monoklin, prismatisch, 0,35086:1:0,9145, ac = 97° 36′. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach (010). Schwache Doppelbrechung. — 10. *Ceramoniumsulfat*, $Ce_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 \cdot 8H_2O$. Darstellung wie bei 9. Vollkommen farblose, meist kurze und ziemlich dicke Krystalle. Monoklin, prismatisch, 0,3598 : 1 : 0,9340, ac = 97° 15′. Spaltbarkeit und Doppelbrechung wie bei 9. Die in k. W. bei den Sulfaten 9. und 10. in 2—3 Sekunden erzeugten Ätzfiguren sprechen für monoklin prismatischen, nicht verzwillingten Aufbau. D. bei 9. 2,516 (Diff. 0,007), bei 10. 2,523. — V. *Thoriumsulfat*, $Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$. Die wss. Lsg. des Nitrats wurde mit H_2SO_4 zersetzt, etwas konzentriert und bei 10—15° C. sich selbst überlassen, die abgeschiedenen Krystalle waren vollkommen farblos, durchsichtig und sehr luftbeständig. Monokline Säulen, 0,5972 : 1 : 0,6667, ac = 98° 17′. Nach (011) u. (010) sehr gute, nach (001) minder gute Spaltbarkeit. Ziemlich schwache positive Doppelbrechung. D^{16}. 2,766. Die Ätzfiguren in k. W. verweisen auf die prismatische Klasse des monoklinen Systems. — VI. Salze: $R^{III}(NO_3)_3 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot 4H_2O$. Das Didymsalz ist dimorph (monoklin und tetragonal) vom isomorphen Lanthansalz konnte keine tetragonale Modifikation erhalten werden. 11. *Lanthanammoniumnitrat*, $La(NO_3)_3 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot 4H_2O$. Vollkommen farblose u. durchsichtige, sich aber bald trübende Krystalle. Kurze Säulen und dicke Tafeln. Monoklin, 1,2475 : 1 : 2,1863, ac = 112° 36′. Vollkommene basale Spaltbarkeit, ziemlich starke negative Doppelbrechung. $D^{16,5}$ 2,135. 12. *Didymammoniumnitrat*, $Di(NO_3)_3 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot 4H_2O$. Durch langsames Verdunsten der wss. Lsg. an der Luft sehr dünne Tafeln nach der Basis, durchsichtig und von rötlicher Farbe. Monoklin prismatisch, 1,2449 : 1 : 2,1186, ac = 113° 1′. Gute basale Spaltbarkeit. Starke negative Doppelbrechung. $D^{16,33}$. 2,106. Die tetragonale Modifikation dieses Salzes bekommt man ebenfalls durch Verdunsten der wss. Lsg. an der Luft in schönen, rosenroten, vollkommen durchsichtigen Krystallen, und zwar dicken Tafeln nach der Basis a : c = 1 : 1,559. Gute Spaltbarkeit nach (100). Optisch einaxig. Ziemlich starke negative Doppelbrechung, $D^{16,5}$. 2,257. (Z. Krystall. **34**. 397—431. München.) HAZARD.

P. Lebeau, *Über die Eisensilicide.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 534—38. 20/5. — C. **1901**. I. 876.) HESSE.

P. Lebeau, *Über ein neues Kobaltsilicid.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 538 bis 540. 20/5. — C. **1901**. I. 815.) HESSE.

A. Bernoulli und **E. Grether**, *Über Nickelcyanürammoniak.* Frisch gefälltes Nickelcyanür löst sich reichlich in k. konz. Ammoniakfl. zu einer dunkelblauen Lsg., die namentlich beim Verdünnen einen deutlichen Stich ins Rötliche zeigt. Aus dieser Lsg. scheiden sich beim Stehen violett blaue, flache, oft in Büscheln vereinigte Nadeln ab, welche an der Luft, wie auch in der Lsg. rasch in viele kleine Nädelchen zerfallen. Sie stimmen auf die Formel $[Ni(CN)_2 \cdot NH_3]_2 + H_2O$. Durch Trocknen bei 250° hinterbleibt reines Nickelcyanür. W. und verd. SS. greifen das Salz kaum an, durch konz. Schwefelsäure wird es in Nickelsulfat übergeführt. In Ammoniumcarbonat, in konz. Ammoniak, in Ammoniumoxalat, in Schwefelammonium u. in Cyankalium ist das Salz l., durch Kochen mit Natron- oder Kalilauge wird es zerlegt unter Austreibung des Ammoniaks. Obiges Nickelcyanürammoniak schlieſst sich den länger bekannten Verbb. von Nickelchlorür, -bromür, -jodür und -rhodanür mit Ammoniak bezüglich Darst. und Farbe an, gehört aber zu einem anderen Typus. (Chem.-Ztg. **25**. 436—37. 18/5. Mitteilungen aus dem chem. Inst. d. Univ. Basel.) WOY.

S. Tanatar, *Über Bleisuboxyd.* Die Frage, ob das von BOUSSINGAULT be-

schriebene *Bleisuboxyd*, Pb_2O, (Darst.: durch Erhitzen von Bleioxalat bis zur Schmelztemperatur des Bleies) wirklich existiere oder nicht, hat Vf. einerseits durch eine verbesserte Darst. desselben (bei möglichst niederer Temperatur im Kohlensäurestrom), andererseits durch Bestimmung seiner Wärmetönung bei der Zers. mit $^1/_2$ n. Essigsäure u. durch Ermittelung der D. in positivem Sinne entschieden. Das bei niederer Temperatur dargestellte Bleisuboxyd ist ein grauschwarzes Pulver, welches von Natronlauge u. Säuren sofort in Bleioxyd u. Blei zerlegt wird. (Blei = ca. 48,2 $^0/_0$), während das bei höherer Temperatur gewonnene Produkt dichter und graugrün ist. Ersteres entwickelt bei der Zerlegung mit Essigsäure 10,048 Cal. (unter Berücksichtigung des ungelöst zurückbleibenden Bleis), während reines Bleioxyd 15,500 u. das graugrüne Präparat 15,53—15,13 Cal. entwickeln. Hieraus folgt, daſs der Zerfall des hypothetischen Pb_2O in PbO u. Pb bei der Zers. durch Essigsäure einen Verbrauch von 5,452 Cal. bedingt.

Die D. des Suboxyds ist 8,342 im Mittel, diejenige des graugrünen Prod. 9,97 bis 9,98, während das Mittel der DD. des Bleies u. Bleioxyds beinahe 10,33 vorstellt.

Somit ist das graugrüne, bei höherer Temperatur entstehende Pulver das Prod. des Zerfalls des Suboxyds, d. h. ein Gemenge von Blei und Bleioxyd. (Z. anorg. Ch. **27**. 304—7. 21/5. [24/3.] Univ. Odessa.) Ruff.

Arthur John Hopkins, *Die Krystallisation von Kupfersulfat.* Vf. erörtert zunächst die bei der B. von Krystallen maſsgebenden Faktoren u. berichtet dann über seine Verss. zur Darst. 20—30 mm langer Kupfersulfatkrystalle. Das gewünschte Ziel wurde bei Einhaltung der folgenden Methode erreicht. 171 g reiner Kupfersulfatkrystalle wurden in W. gelöst und 15 ccm n. H_2SO_4 zugesetzt. Die Lsg. wurde auf weniger als 340 ccm eingedampft und in einem erwärmten Meſscylinder mit kochendem W. auf 340 ccm aufgefüllt. Dann wurde die Lsg. in eine Krystallisierschale von 26 cm Durchmesser gegossen, in welcher die Tiefe der Flüssigkeitsschicht ca. 6 mm beträgt. Während die Menge der Krystallausscheidung von der Konzentration der Lsg. bestimmt wird, hängt die Gröſse der Krystalle von der Zahl der Krystallisationspunkte ab, die bei der ersten Erschütterung der übersättigten Lsg. entstehen. Diese Zahl wird bei den gewöhnlichen Krystallisationsmethoden durch Zufälligkeiten bestimmt. Vf. fand, daſs bei der gewählten Konzentration und dem gewählten Volum ca. 50 Krystallisationspunkte nötig sind, um Krystalle von der angegebenen Gröſse zu erhalten. Es erzielte diese 50 Krystallisationspunkte dadurch, daſs er entsprechend viele winzige Krystalle, deren M. die Konzentration der Lsg. nicht erhöhte, zu einer Zeit in die Lsg. brachte, zu der sie sich nicht mehr auflösten, aber auch durch Oberflächenabkühlung noch keine rasch durch die ganze M. verlaufende Krystallisation veranlaſsten, oder dadurch, daſs er nach Einfüllen der Lsg. in die Krystallisationsschale diese 8—10 Minuten lang bedeckt stehen lieſs und dann einen staubfreien Luftstrom unter 10 mm Quecksilberdruck so lange über die Oberfläche der Fl. blasen lieſs, bis sich die gewünschte Anzahl Krystalle gebildet hatte und in der Fl. bestehen blieb. Dann wurde die bedeckte Schale in einem Raume, in dem die Temperatur möglichst genau auf 23° C. erhalten wurde, über Nacht stehen gelassen. Die Menge der Krystallausscheidung betrug 78 g, die der Mutterlauge 275 ccm. Vf. berechnet, daſs diese Mutterlauge auf 67,1 $^0/_0$ ihres Volums abgedampft werden muſs, um Lsg. von der ursprünglichen Konzentration zu liefern. Aus der konz. Mutterlauge krystallisieren wieder beim Abkühlen auf 23° C. 15,4 $^0/_0$ vom ursprünglichen Volum der Mutterlauge an Krystallen aus. Durch wiederholtes Konzentrieren der Mutterlauge und Wahl der entsprechenden Krystallisierschalen wurden von den angewandten 171 g $CuSO_4$ in vier aufeinander folgenden Krystallisationen 154 g Krystalle von 20—30 mm Länge erhalten. Damit in einer Krystallisierschale (mit flachem Boden) ein bestimmtes Volum Fl. 6 mm hoch steht, muſs der Durchmesser der

Schale gleich der Quadratwurzel aus dem doppelten Volum der Fl. sein. Da die Zahl der Krystallisationspunkte in bestimmtem Verhältnis zur Oberfläche steht, ist bei wiederholter Krystallisation nur darauf zu achten, daſs der Abstand zwischen den einzelnen Krystallen derselbe bleibt. Um Krystalle von beliebiger Gröſse zu erzielen, muſs erst der nötige Zwischenraum zwischen den einzelnen Krystallen und das Gröſsenverhältnis der Krystallisierschalen ermittelt werden. (Amer. Chem. J. **25.** 413—19. 19/5. [September 1900.] Amherst College.) Alexander.

W. Spring, *Über das spezifische Gewicht des Kupferjodürs.* (Z. anorg. Ch. **27.** 308—9. — C. **1901.** I. 1308.) Ruff.

G. Bodman, *Über die Isomorphie zwischen den Salzen des Wismuts und der seltenen Erden.* Als Definition des Isomorphiebegriffes hat Retgers den Satz aufgestellt, daſs zwei Substanzen nur dann wirklich isomorph sind, wenn die physikalischen Eigenschaften ihrer Mischkrystalle kontinuierliche Funktionen ihrer chemischen Zus. bilden, und hat danach die D. als physikalische Eigenschaft vorgeschlagen, welche bei Feststellung von *Isomorphie* zweier Körper vorteilhaft zur Anwendung kommen könne; dabei muſs, wenn Isomorphie vorhanden ist, die in einem Koordinatensystem zum Ausdruck gebrachte Beziehung zwischen den Gewichtsprozenten und spezifischen Volumina eine gerade Linie bilden (Z. physik. Ch. **3.** 507). In Anlehnung hieran hat der Vf. Mischkrystalle von Salzen des Wismuts und der seltenen Erden hergestellt und untersucht, von denen er voraussetzte, daſs sie isomorph sein müſsten, da *Scandium*, *Yttrium* und *Lanthan* zum Wismut in ähnlicher Beziehung stünden, wie Ca, Sr, Ba zum Blei:

Zur Untersuchung kamen Nitrate und Sulfate von *Wismut* mit solchen von *Didym*, *Lanthan* und *Yttrium*. Die Analysenresultate und ermittelten DD. sind in Tabellen zusammengestellt, die sich mit folgenden Krystallmischungen beschäftigen: $(Di_1Bi)(NO_3)_3$ + 6 aq [mit 36,58—58,22% $Di(NO_3)_3$]. — $(BiDi)(NO_3)_3$ + 5 aq [mit 9,30—13,88% $Di(NO_3)_3$]. — $(BiLa)(NO_3)_3$ + 5 aq [mit 4,91—1,20% $La(NO_3)_3$]. — $(LaBi)(NO_3)_3$ + 6 aq [mit 73,63% $La(NO_3)_3$]. — $(DiBi)_2(SO_4)_3$ + 8 aq [mit 49,13 bis 78,10% $Di_2(SO_4)_3$]. — $(LaBi)_2(SO_4)_3$ + 8 aq [mit 67,81—77,61% $La_2(SO_4)_3$]. — $(LaBi)_2(SO_4)_3$ + 5 aq [mit 76,59—85,98% $La_2(SO_4)_3$]. — $(YBi)_2(SO_4)_3$ + 8 aq [mit 63,00—75,99% $Y_2(SO_4)_3$].

Was den Zusammenhang der chemischen Zus. dieser Mischkrystalle mit ihrem spezifischen Volumen betrifft, so war zu dessen Feststellung nötig die Kenntnis der spezifischen Volumen der reinen Komponenten, wie z. B. des $Bi(NO_3)_3$ + 6 aq, und Vf. hat dieselben teils mit Hilfe des obengenannten Koordinatensystems aus den eigenen Krystallserien abgeleitet, teils unter der Annahme, daſs die Differenzen zwischen den Molekularvolumen der analogen Salze zweier isomorpher Grundstoffe beinahe konstant sind, berechnet. So ergab sich für die labilen Formen: $Di(NO_3)_3$ + 5 aq D. = 2,284; $Bi(NO_3)_3$ + 6 aq D. = 2,762; $Bi_2(SO_4)_3$ + 8 aq D. = 3,538.

Als Gesamtresultat seiner Arbeit zieht Vf. den Schluſs, daſs es als bewiesen angesehen werden darf, daſs zwischen den Nitraten u. Sulfaten einerseits des Wismuts, andererseits der seltenen Erdmetalle: Didym, Yttrium u. wahrscheinlich auch Lanthan Isomorphie existiert. — Krystallographische Messungen erlaubten die Eigenschaften des Materials keine. (Z. anorg. Chem. **27.** 254—80. 21/5. [12/3.] Upsala.) Ruff.

Norman Lockyer u. **F. E. Baxandall**, *Über das Bogenspektrum des Vanadiums.* Das Spektrum wurde mit Hilfe eines Rowland'schen Gitters aufgenommen. Als Materialien dienten Vanadiumchlorid und Vanadiumoxyd, die zwischen Polen aus reinstem Silber verflüchtigt wurden. Die Verwendung von Silber statt Kohle erwies sich zweckmäſsig, weil dabei weniger Linien zu berücksichtigen waren, die vom Elek-

trodenmaterial herrührten. Es werden die Resultate ausführlich mitgeteilt und die Abweichungen von den Resultaten von ROWLAND und HARRISON und von HASSELBERG festgestellt. (Proc. Royal Soc. London 68. 189—210. [28/3.*].) BODLÄNDER.

J. W. Mallet, *Die Bildung von Platintetrachlorid durch Einwirkung wässeriger Salzsäure auf Platinmohr, das der Luft ausgesetzt war.* Vf. wusch durch Reduktion des Tetrachlorids mittels Formalin dargestelltes Platinmohr aus, bis das fein verteilte Metall mit durch das Filter ging. Das Platin blieb dann mehrere Stunden auf dem Filter stehen und war zum Teil getrocknet. Als Vf. dann das Auswaschen mit ziemlich starker, wss. HCl fortsetzte, erhielt er ein klares, intensiv gelb gefärbtes Filtrat, das reichlich Pt enthielt. Bei fortgesetztem Auswaschen wurde das Filtrat heller und schliefslich farblos. Vf. glaubt, dafs die B. von Platinchlorid aus sauerstoffhaltigem Platinmohr bisher nicht beobachtet worden ist. (Amer. Chem. J. 25. 430. 19/5.) ALEXANDER.

Edm. van Aubel, *Über das spezifische Gewicht der Legierungen.* Aluminium hat den F. 660° und Antimon den F. 630°. Eine der Formel AlSb entsprechende Legierung hat den F. 1078—1080°. Vf. hat untersucht, ob bei der B. dieser Legierung eine Volumänderung stattfindet. Diese Legierung mit 18,87 % Al u. 81,13 % Sb hat D^{16}_{4}. 4,2176. Diese D. ist viel kleiner als die theoretisch zu erwartende D. 5,2246 unter Annahme der D. des Al und Sb zu 2,67, bezw. 6,72. Es ergiebt sich daraus, dafs bei der B. dieser Legierung eine sehr grofse Volumvergröfserung stattgefunden hat: 7,07 ccm Al und 12,07 ccm Sb geben 23,71 ccm der Legierung AlSb. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1266—67. [28/5.*].) HESSE.

Organische Chemie.

Emil Erlenmeyer jun., *Über die Addition von Wasserstoff und anderen einfachen Molekülen an ungesättigte Verbindungen.* Fufsend auf den Erfahrungen, die FITTIG bei der Addition von Wasserstoff an die Piperinsäure, v. BAEYER bei der Reduktion der Terephtal- und Muconsäure gemacht haben, hat THIELE (LIEBIG's Ann. 306. 87; C. 99. II. 38) die Hypothese aufgestellt, dafs nicht nur die Gruppe — $CH^1 : CH^2 \cdot CH^3 : CH^4$ — in der von den genannten Forschern aufgefundenen Weise Wasserstoff addiert (in 1,4-Stellung unter gleichzeitiger B. einer Doppelbindung zwischen 2 und 3), sondern dafs alle Doppelbindungssysteme vom Schema R : R·R : R sich bei der Addition von Wasserstoff in derselben Weise verhalten müfsten; er geht sogar noch weiter und meint, dafs nicht nur H, sondern auch andere additionsfähige einfache Moleküle, wie Br-Br, Cl-H, $H\text{-}SO_3Na$, H-CN sich ebenfalls in 1,4-Stellung addieren. Endlich sucht er darzulegen, dafs auch aus den so entstehenden Additionsprodd. sich die addierten Bestandteile unter Rückbildung des ursprünglichen Systems abspalten lassen müfsten. Vf. heifst diese Verallgemeinerung gut, solange die Annahmen THIELE's als Regeln angesehen werden, die je nach den Umständen Ausnahmen erleiden können; jedenfalls mufs nach seiner Ansicht von Fall zu Fall der Beweis, ob die Rk. entsprechend der Regel verlaufen ist oder nicht, durch das Experiment erbracht werden. Dafs die Hypothese THIELE's wirklich eine Regel mit Ausnahmen und nicht ein Gesetz ist, geht aus verschiedenen, von THIELE selbst angeführten Fällen hervor.

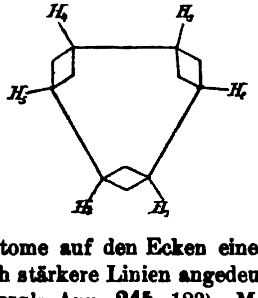
Auf Grund des bis jetzt vorliegenden experimentellen Materials läfst sich also nur sagen, die Addition von einfachen Molekülen wie H oder Halogen an Doppelbindungssysteme $R : R_1 \cdot R_2 : R_3$ kann in dreierlei Weise erfolgen: $RH \cdot R_1 : R_2 \cdot HR_3$, $RH \cdot HR_1 \cdot R_2 : R_3$ oder $R : R_1 \cdot R_2H \cdot HR_3$, und unter diesen Möglichkeiten hat das Experiment zu entscheiden.

Wenn Vf. sich mit Thiele's Anschauung über die Addition an Doppelbindungssysteme, als Regel aufgefafst, somit in vollständiger Übereinstimmung befindet, so erklärt er sich jedoch nicht einverstanden mit des genannten Forschers Hypothese über Partialvalenzen und halbe Partialvalenzen, welche zur Erklärung der Additionsvorgänge in 1,4-Stellung dienen sollen. Er hält vielmehr dafür, dafs die Annahme von Partialvalenzen nicht nötig ist; wolle man sie aber trotzdem machen, so hätte dies auch konsequenter Weise bei den einfach gebundenen Atomen zu geschehen. (Liebig's Ann. **316**. 43—56. 2/5. [27/2].) Helle.

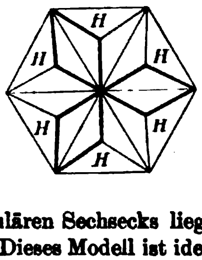
Emil Erlenmeyer jun., *Das Benzolproblem vom stereochemischen Standpunkte aus.* Von allen Formeln, die bisher für das Benzol aufgestellt worden sind, vermag nur die Kekulé'sche Formel ungezwungen den beobachteten Bildungsweisen des Bzl. Rechnung zu tragen; Vf. bezeichnet sie deshalb als Bildungsformel. Da optisch aktive Benzolderivate, deren Auftreten nach den Formeln von Ladenburg u. Sachse erwartet werden müfste, bisher nicht aufgefunden worden sind, so können die H-Atome im Bzl. nur in einer Ebene liegen; aus der Anzahl der ortsisomeren Di- und Trisubstitutionsprodd., sowie der Thatsache, dafs nur ein Monosubstitutionsprod. existiert, ist weiter zu schliefsen, dafs die Lagerung der sechs H-Atome in der Ebene eine vollkommen symmetrische ist, d. h. dafs die sechs H-Atome im Bzl. auf den Ecken eines regulären Sechsecks liegen. Da die Lage der H-Atome in organischen Verbb. stets abhängig ist von der Lage der C-Atome und der anderen mehrwertigen Elemente, an die sie gebunden sind, so wird auch beim Bzl. die Lage der H-Atome durch diejenige der C-Atome bedingt sein.

Konstruiert man unter Berücksichtigung der Le Bel-van't Hoff'schen Hypothese mit Hilfe von Tetraëdermodellen die Kekulé'sche Bildungsformel, so erhält man das Schema I, in welchem die H-Atome wohl in einer Ebene, jedoch nicht völlig symmetrisch liegen. Dieses Modell trägt also den Isomeren nicht genügend Rechnung. Dreht man aber, ohne eine Bindung zu lösen, die Kohlenstofftetraëder des Modelles nach der Mitte des Sechsecks, so erhält man ein sich durch dichtere Aneinanderlagerung der C-Atome auszeichnendes Benzolmodell II., in welchem die sechs

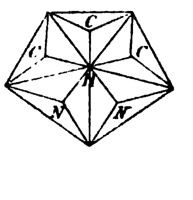
I.



II.



III.



H-Atome auf den Ecken eines regulären Sechsecks liegen (die Doppelbindungen sind durch stärkere Linien angedeutet). Dieses Modell ist identisch mit dem von v. Baeyer (Liebig's Ann. **245**. 123), Marsh (Philos. Mag. **26**. 426) und Loschmidt (Monatshefte f. Chemie **11**. 28) befürworteten, der einzige Unterschied beruht nur in der Ableitung. Konstruiert man mit Hilfe der Tetraëder auch die Formeln von Claus, Dewar und Thiele, so erhält man Modelle, in denen die sechs Tetraëder u. ebenso auch die sechs H-Atome gleiche Lage zu einander haben, in denen also die dem Molekül innewohnenden Kräfte in gleicher Weise ausgeglichen erscheinen. Das obige Modell ist also der Ausdruck für fünf Benzolformeln, deren Vorzüge es in sich vereinigt. Es liegt beim Bzl. mithin zum erstenmal der Fall vor, dafs in Molekülen, deren Atome sich in identischer Lage befinden, der Sinn der sogen. Bindung vieldeutig ist. Vf. glaubt, dafs sein Modell allen Anforderungen entspricht, die man

überhaupt an eine Formel stellen kann; durch seine Ableitung vom KEKULÉ'schen Benzolmodell vermag es die Bildungsweise des Bzl. und der aromatischen Verbb. in einfacher Weise zu erklären, bei den Rkk. aber können sich die aromatischen Körper so verhalten, wie es den fünf Formeln, die das Modell in sich begreift, entspricht. Der Unterschied zwischen den Benzolabkömmlingen und den partiell hydrierten Derivaten ist ohne weiteres verständlich, da man annehmen mufs, dafs bei der Zufuhr von Wasserstoff der dichtere Benzolzustand in einen weniger dichten übergeht.

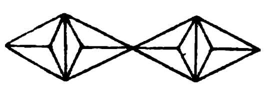
Für das Pyridin gilt das Gleiche, wie für das Bzl.; unter Zugrundelegung dieser Anschauungen erledigt sich die Frage, ob im Pyridin eine Parabindung vorhanden ist oder nicht, denn die Formel mit einer solchen erscheint im dichteren Zustande identisch mit derjenigen, welche drei Doppelbindungen enthält.

Für das Pyrazol läfst sich mit Hilfe der Tetraëder das symmetrische Modell III herleiten, und ein ähnliches ergiebt sich auch für das Cyklopentadiën. Vf. giebt aufserdem auch noch Modelle für das Naphtalin und Anthracen. (LIEBIG's Ann. **316.** 57—71. 2/5. [27/2.].) HELLE.

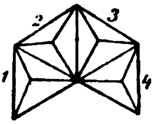
Emil Erlenmeyer jun., *Über die dichtere Aneinanderlagerung der mehrwertigen Atome bei konjugierten Systemen benachbarter Doppelbindungen.* Aus des Vf.'s Anschauungen über das Bzl. ist zu schliefsen, dafs die C-Atome infolge der Tetraëderform die Tendenz haben, nachdem sie in Bindung getreten sind, sich innerhalb des Moleküls dichter zu gruppieren. Diese beim Bzl. gewonnene Anschauung läfst sich auch ohne Schwierigkeit auf die konjugierten Systeme benachbarter Doppelbindungen übertragen.

Für die Gruppe ·C : C·C : C· ist die Bildungsformel I. anzunehmen, aus der aber sogleich die dichtere Formel II. entsteht. Wie sich mit Hilfe des Modells feststellen läfst, kann diese auch von den C-Atomgruppierungen III., IV. und V. abgeleitet werden, wonach diese Gruppen als identisch mit dem konjugierten Systeme

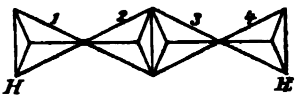
I.



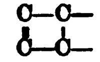
II.



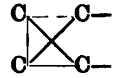
VI.



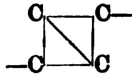
III.



IV.



V.



·C : C·C : C· anzusehen sind. Findet nun Addition von H oder anderen einfachen Molekülen statt, so treffen diese zuerst auf die C-Atome 1 und 4, und das System rollt sich dann zum Schema VI. auf, das eine wirkliche Doppelbindung in der Mitte enthält.

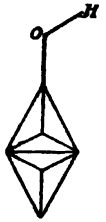
Diese Vorstellung deckt sich im wesentlichen mit der Auffassung THIELE's über die eigentümlichen Additionsvorgänge bei konjugierten Systemen von Doppelbindungen, ohne dafs sie jedoch die Hypothese der Partialvalenzen nötig macht. (LIEBIG's Ann. **316.** 71—74. 2/5. [27/2.].) HELLE.

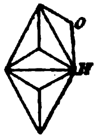
Emil Erlenmeyer jun., *Über intramolekulare Umlagerungen und ihre Erklärung durch die intramolekulare Bewegungsfähigkeit der mehrwertigen Elemente.* Von allen Rkk. beanspruchen die Umlagerungsreaktionen das gröfste Interesse. Auf Grund des über sie gesammelten umfangreichen Beobachtungsmaterials läfst sich der Gedanke aussprechen, dafs wohl alle Gruppierungen der allgemeinen Form El' : El·El''H (El = C und N, El' und El'' = C, N und O) unter geeigneten Bedingungen

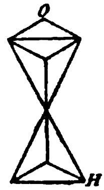
in die Gruppierung El'H·El : El'' übergehen können. Die Annahme, daſs der Übergang von der einen in die andere Form durch Addition und darauf folgende Abspaltung von W. hervorgebracht wird, läſst sich heute nicht mehr aufrecht erhalten, da sich ergeben hat, daſs nicht nur H, sondern auch Radikale der Wanderung fähig sind. Das oben gegebene Schema ist also ganz allgemein folgendermaſsen zu gestalten: El' : El·El''R ⟶ El'R·El : El'', wobei R ein Radikal oder H bedeutet.

Aus der Beobachtung, daſs nicht nur Wasserstoff, sondern auch Radikale wandern, läſst sich der Schluſs ziehen, daſs es sich bei den gekennzeichneten Umlagerungen um eine wirkliche Wanderung von H-Atomen oder Radikalen handelt. In welcher Weise man sich diese vorzustellen hat, zeigt der Vf., indem er eine Bewegungsfähigkeit der mehrwertigen Atome in bestimmtem Sinne annimmt, die sich ungezwungen aus der Anschauung über ihre Anlagerungsfähigkeit ergiebt.

Die Gruppe $>$C : $\overset{|}{\mathrm{C}}$·OH ist bei ihrer B. durch das Modell I. auszudrücken. Der Sauerstoff mit dem daranhängenden Wasserstoff lagert sich dann, wie aus Schema II. ersichtlich, an die Kante des C-Atoms an. In dieser Durchgangslage ist der Sinn der Bindung doppeldeutig. Der Wasserstoff steht in nächster Nähe des zweiten C-Atoms, das System kann ohne weiteres in III. übergehen. Das Neue an dieser

I. 

II. 

III. 

Anschauung ist, daſs der Wasserstoff, oder in anderen Fällen das Radikal, nicht in isoliertem Zustande wandert, sondern daſs es durch die intramolekulare Bewegung des Sauerstoffs, an diesem haftend, an seinen neuen Platz geführt wird.

In gleicher Weise hat man alle nach dem Schema El' : El·El''R ⟶ El'R·El : El'' verlaufenden Umlagerungen aufzufassen. Daſs diese Prozesse auch umgekehrt verlaufen können, ist ohne weiteres verständlich; welche Lage die beständigere ist, hängt offenbar von den sonst im Mol. vorhandenen Radikalen ab. Als tautomer im Sinne Laar's sind diejenigen Verbb. zu bezeichnen, bei denen die Durchgangslage eine Ruhelage vorstellt, und bei deren intramolekularer Atombewegung sie dauernd passiert wird.

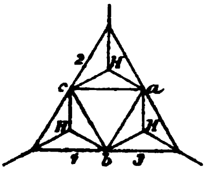
Auch die Umlagerung von Körpern mit dreigliedrigen Ringen in Isomere mit Doppelbindung, die durch das allgemeine Schema:

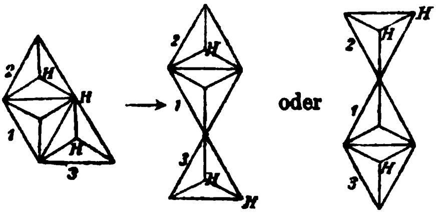
R·El$<^{\mathrm{El'}}_{\mathrm{El''}}$ (El' | El'') ⟶ El' : El·El''R oder El'R·El : El''

(R = H oder einem Radikal, E = C oder N, E' und E'' = C, N oder O) wiedergegeben wird, sind hierher zu rechnen; auch bei diesen Umlagerungen hat man anzunehmen, daſs die Wanderung des Wasserstoffs oder Radikals nicht isoliert, sondern infolge der Bewegungsfähigkeit der Atome von C, N oder O innerhalb der Molekel stattfindet. So hat man sich die Umlagerung der Gruppe
CH—
—CH$\triangle$CH—

in —CH : $\overset{|}{\mathrm{C}}$·CH_2— wie folgt vorzustellen: Durch Drehung des Tetraëders 1 im Schema IV. um die Axe *bc* wird das an 1 stehende H-Atom nach *a* gebracht, wo es sich sowohl mit C-Atom 2 wie 3 verbinden kann, während sich gleichzeitig 1 mit 3 oder 2 doppelt bindet.

Vf. beschließt seine Ausführungen mit der Besprechung der von v. Baeyer entdeckten Umlagerung der Ketonsuperoxyde in die isomeren Säureester oder Laktone, ferner der Umwandlung des Pinakons in Pinakolin, des Hydro- u. Isohydrobenzoins

IV. 

V. 

in Diphenylacetaldehyd, des Benzils in Benzilsäure, des Phenyläthylenoxyds u. der Phenylglycidsäure in Phenylacetaldehyd, resp. Phenylbrenztraubensäure, sowie einiger weiterer, durch Arbeiten von Fittig und ihm selber letzthin bekannt gewordener Umlagerungen, bezüglich deren auf das Original verwiesen sei. (Liebig's Ann. 316. 75—88. 2/5. [27/2.].) Helle.

W. J. Pope, *Krystallform des Jodoforms.* Durch spontanes Verdunsten einer wasserfreien Acetonlsg. sechsseitige Tafeln (1 cm Durchmesser, mehrere mm Dicke). Hexagonal 1 : 1,1084. Sehr hart und spröde, ohne wahrnehmbare Spaltbarkeit, optisch einaxig, normal. Starke negative Doppelbrechung. Zwischen Objektträger und Deckgläschen geschmolzen breite Platten nach {111}. (J. Chem. Soc. London 75. 46; Z. Krystall. 34. 437—38. Ref. Bowman.) Hazard.

W. J. Pope, *Krystallform einiger Camphersäurederivate.* (Kipping, Darsteller, vgl. C. 99. I. 286. 789). 1. *π-ω-Dibromcamphersäureanhydrid*, $C_8H_{12}Br_2 : (CO_2) : O$. F. 209—210° C. (korrigiert 214—215° C.). Aus Chlf. rhombische Platten nach dem Makropinakoid, 1,4844 : 1 : 0,7083. Optische Axenebene {001}. Eine negative Bisectrix senkrecht zu {010}. Sehr großer Axenwinkel. Ziemlich leichte makropinakoidale Spaltbarkeit. Auf dem Deckgläschen geschmolzen entsteht leicht eine kubische, bei 60° in eine zweiaxige übergehende Modifikation. — 2. *Brom-ω-chlorcamphersäureanhydrid*, $C_8H_{12}BrCl : (CO)_2 : O$. F. 214—215° C. (korrigiert 219—220° C.). Aus Chlf. dem vorigen Salz isomorphe rhombische Prismen, 1,4789 : 1 : 0,7107. Optische Axenebene (001). Spitze Bisectrix senkrecht zu {010}. Negative Doppelbrechung. Großer Axenwinkel. Auf der Glasplatte wie bei 1. eine kubische Modifikation. — 3. *π-Bromcamphansäure*, $COOH\cdot C_8H_{12}Br{<}\overset{CO}{\underset{O}{|}}$, F. 176—177° C. (korrigiert 179—180° C.). Aus k. verd. Essigsäure rhombische Prismen, 1,4654 : 1 : 0,9501. Sehr heller Glasglanz. Optische Axenebene (001). Starke Doppelbrechung. Nach dem Schmelzen leicht große einheitliche Partien mit sich unter 60° durchkreuzenden Streifen. — 4. *π-Bromcamphansäuremethylester*, $COOMeC_8H_{12}Br{<}\overset{CO}{\underset{O}{|}}$, F. 87—88°. Aus Ä + Chlf. rhombische Tafeln oder Prismen, 1,0977 : 1 : 0,6561. Unvollkommene brachypinakoidale Spaltbarkeit. Optische Axenebene {001}. Spitze Bisectrix senkrecht zu {010}. Starke positive Doppelbrechung. Ziemlich großer Axenwinkel mit geringer Dispersion (J. Chem. Soc. London 75. 132; Z. Krystall. 34. 438—41. Ref. Bowman.)

Hazard.

W. J. Pope, *Krystallform der Salze der Methantrisulfonsäure. 1. Silbersalz* $CH(SO_3Ag)_3 + H_2O$ (Bagnall Darsteller). Rhombisch, 2,9152 : 1 : 0,5422. Kleine weiße perlmutterartige, etwas unregelmäßige Tafeln. Schwache, negative Doppel-

brechung. — 2. *Bariumsalz* $[CH(SO_3)_3]_2Ba_3 + 9H_2O$. Winzige rhomboidale Blätter, deren spitzer Winkel von 76° durch die Auslöschungsrichtung halbiert wird. — 3. *Natriumsalz*, $CH(SO_3)_3Na_3 + 3H_2O$. Lange, sechsseitige Tafeln. Auslöschung parallel zu einem Seitenpaare. — 4. *Kaliumsalz*, $CH(SO_3)_3K_3 + H_2O$. Große, monokline Prismen. Optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene. Eine optische Axe ungefähr senkrecht zu {110}. (Vgl. C. **99**. I. 182. 1068). (J. Chem. Soc. London **75**. 285. 1899; Z. Krystall. **34**. 441. Ref. BOWMAN.) HAZARD.

Arthur Michael, *Über Methylcyanid als ein katalytisches Reagens; und eine Kritik über Nef's Ansichten über die Frankland'sche, Wurtz'sche und Conrad'sche Reaktion*. Bei der Darst. von Grenzkohlenwasserstoffen nach WURTZ durch Einw. von Na auf Alkyljodide ist es zuweilen nötig, die Ingredienzien im geschlossenen Rohr zu erhitzen. Vf. fand, daſs Methylcyanid einen bedeutenden katalytischen Einfluſs auf diese Rk. ausübt. Während Na auf trockenes Jodmethyl bei Zimmertemperatur nicht einwirkt, tritt sofort lebhafte Gasentwickelung ein, wenn ein oder zwei Tropfen Methylcyanid hinzugefügt werden. In gleicher Weise bewirkt der Zusatz einer geringen Menge Methylcyanid den Eintritt der Rk. bei Zimmertemperatur, wenn Na auf Äthyljodid, Propyljodid, Isopropyljodid, Allyljodid, Trimethylenbromid, Benzylchlorid einwirkt. Den katalytischen Einfluſs teilt das Methylcyanid mit dem Äthyl- u. Propylcyanid, doch ist derselbe besonders bei dem Propylcyanid geringer, während aromatische Cyanide (Benzonitril und Benzylcyanid) keinen Einfluſs auf die Rk. zu haben scheinen.

Des weiteren weist Vf. auf die bekannte Thatsache hin, daſs Äthyljodid nur träge auf Zn einwirkt, während sich bei Ggw. von trockenem Ä. leicht Zinkäthyljodid bildet. Werden äquivalente Mengen Zn und Äthyljodid mit dem gleichen Volum trockenen Äthers am Rückfluſskühler gekocht, nachdem vorher die Luft im Apparat durch CO_2 verdrängt worden ist, so löst sich das Zn allmählich, ohne daſs erhebliche Mengen Gas entweichen. Der Ä. enthält dann in guter Ausbeute Zinkäthyljodid, das nach dem Verdunsten des Ä. in groſsen weiſsen Krystallen zurück bleibt. Das Zinkäthyljodid läſst sich bei vielen synthetischen Rkk. vorteilhaft an Stelle von Zinkäthyl verwenden, z. B. zur Darst. von Äthylphenylketon.

DAIMLER (LIEBIG's Ann. **249**. 173) hat bei der Einw. von Zn auf ein Gemisch von Jodäthyl und Malonester die B. von Äthan und Äthylmalonester beobachtet u. diese Rk. in der Weise erklärt, daſs das Metall indirekt wirkt, indem es zuerst mit dem Jodäthyl reagiert. Um die Richtigkeit dieser Erklärung nachzuweisen, lieſs Vf. Malonester auf Zinkäthyljodid einwirken. Es entsteht Äthan und ein Metallderivat, das sich mit Jodäthyl in Äthylmalonester und ZnJ_2 umwandelt. 25 g Äthyljodid wurden in Zinkäthyljodid umgewandelt und zur äther. Lsg. 24,5 g Malonester allmählich zugefügt. Während der event. durch Kühlen zu mäſsigenden Rk. entweicht Gas in reichlicher Menge. Nach 24stündigem Stehen werden 24 g Äthyljodid zugesetzt und das Gemisch 4 Stunden lang gekocht. Bei Eingieſsen in Eiswasser entweicht dann kein Gas, und aus dem Ätherauszuge werden 11 g reiner Äthylmalonester Kp. 209,5—211,5° erhalten.

Diäthylmalonester übt ebenfalls einen induzierenden Einfluſs auf die B. von Zinkäthyljodid aus und liefert ein Metallderivat. 5 g Ester, 3,5 g Zn und 8,3 g Jodäthyl werden unter 100 mm Druck 12 Stunden lang erhitzt, bis fast alles Zn verschwunden ist. Während der Rk. wird nur wenig Gas entwickelt, dagegen wird eine beträchtliche Menge Äthan abgegeben und ein voluminöser Nd. gebildet, wenn die äther. Lsg. des Reaktionsprod. in 250 ccm Eiswasser gegossen wird. Der Nd. enthält Zink und Jod und liefert bei der Zers. mit S. 3,2 g Diäthylmalonester. Vf. interpretiert diesen Vorgang durch die folgenden Gleichungen:

$$(C_2H_5)_2{=}C{<}\begin{matrix}COOC_2H_5\\ COOC_2H_5\end{matrix} + ZnJC_2H_5 = (C_2H_5)_2{=}C{<}\begin{matrix}C \vdots (J\cdot OZnC_2H_5\cdot OC_2H_5)\\ COOC_2H_5\end{matrix}$$

$$(C_2H_5)_2{=}C{<}\begin{matrix}C \vdots (J\cdot OZnC_2H_5\cdot OC_2H_5)\\ COOC_2H_5\end{matrix} + H_2O =$$

$$C_2H_6 + (C_2H_2){=}C{<}\begin{matrix}C \vdots (J\cdot OZnC_2H_5\cdot OC_2H_5)\\ COOC_2H_5\end{matrix}.$$

Vf. wendet sich dann gegen die von NEF (LIEBIG's Ann. **298**. 202 ff.) für die B. von Äthylmalonester mit Hilfe von Zn und für die FRANKLAND'sche, WURTZ'sche und CONRAD'sche Rk. gegebenen Interpretationen und erörtert die bekannten Thatsachen, mit denen die NEF'schen Erklärungen im Widerspruch stehen. (Amer. Chem. J. **25**. 419—30. 19/5. TUFT's College Massachusetts.) ALEXANDER.

A. Mouneyrat, *Über Hexylbromid.* Die Prioritätsreklamation von BODROUX (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 299; C. **1901**. I. 878) veranlafst den Vf. zu der Mitteilung, dafs das von ihm zur Darst. von Hexylbromid angewandte Verf. bekannt und im BEILSTEIN beschrieben sei. Er habe die Methode nicht als eigene bezeichnet. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 543. 20/5.) HESSE.

Ch. Moureu u. H. Desmots, *Über die Kondensation der Acetylenkohlenwasserstoffe mit Formaldehyd; Synthese primärer Acetylenalkohole.* Setzt man zu einer Suspension des Na-Salzes eines Acetylenkohlenwasserstoffes fein gepulvertes Trioxymethylen, so bildet sich unter lebhafter Rk. in einer Ausbeute von ca. 30 % der entsprechende Acetylenalkohol, bezw. dessen Na-Salz nach der Gleichung:

$$R\cdot C \vdots CNa + CH_2O = R\cdot C \vdots C\cdot CH_2ONa.$$

Aus Önanthylidennatrium und Trioxymethylen wurde nach diesem Verf. der *Amylpropiolalkohol*, $C_8H_{14}O = CH_3(CH_2)_4C \vdots C\cdot CH_2OH$, farblose Fl., E. $<-23°$, Kp_{12}. 98°, D^0. 0,8983. — *Amylpropiolylacetat*, Kp_{10}. 113—114°. — Aus Phenylacetylennatrium und Trioxymethylen wurde *Phenylpropiolalkohol*, $C_9H_8O = C_6H_5\cdot C \vdots C\cdot CH_2OH$, farblose Fl., E. $<-23°$, Kp_{16}. 139°, D^0. 1,0811. — *Phenylpropiolylacetat*, Kp_{16}. 146°. — Beide Alkohole bilden wie die meisten Verbb. mit dreifacher Bindung, mit wss., konz. Sublimatlsg. behandelt, weifse Ndd. und reduzieren ammoniakalische $AgNO_3$. — Als Nebenprod. bei der Darst. des Amylpropiolalkohols entsteht eine Verb., welche wahrscheinlich *Diamylpropiolalkohol*, $C_{16}H_{26}O$, ist, farbloses, geruchloses Öl, Kp_{16}. 178°, D^0. 0,907, D^{19}. 0,892, n_D^{19}. 1,474. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1223—26. [20/5.*].) HESSE.

Perrier u. Pouget, *Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Fettalkohole.* Behandelt man Fettalkohole in CS_2 gelöst mit Aluminiumchlorid, so entstehen in der Kälte Additionsprodd., beim Erhitzen und in Ggw. eines gröfseren Überschusses von Aluminiumchlorid Substitutionsprodd. Die Additionsprodd. können mit den Alkoholverbb. einiger Salze, bei denen der Alkohol die Rolle des Wassers in den Hydraten spielt, verglichen werden. Die erhaltenen Substitutionsprodukte haben die Formeln $Al_2Cl_4(OR)_2$ und $Al_2Cl_3(OR)_3$. Mit *Methylalkohol (Methanol)* wurde das Additionsprod. der Formel $Al_2Cl_6\cdot 10CH_3OH$, (leicht zers. Krystalle, l. in W. unter B. von Methylalkohol), und das Substitutionsprodukt $Al_2Cl_4(CH_3O)_2$ erhalten, farblose, an feuchter Luft leicht veränderliche Krystalle. — *Äthylalkohol (Äthanol)* giebt ein Additionsprod. $Al_2Cl_6\cdot 8C_2H_5OH$, weifses Krystallpulver, leicht veränderlich an feuchter Luft, l. in W. unter B. von Alkohol. Das Substitutionsprodukt hat die Formel $Al_2Cl_3(C_2H_5O)_3$, weifse Krystalle, l. in sd. CS_2, zers. bei Einw. von W. unter B. von Äthylalkohol. — *Butylalkohol (Methyl-2-propanol-3)* giebt ein Additionsprod. $Al_2Cl_6\cdot 4C_4H_9\cdot OH$, weifse, an feuchter Luft zers. Krystalle, wl. in CS_2, und das krystallin. Substitutionsprod. $Al_2Cl_4(C_4H_9O)_2$, zl. in CS_2, zers. bei Einw. von W. unter B. von Butanol. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 551—56. 20/5.) HESSE.

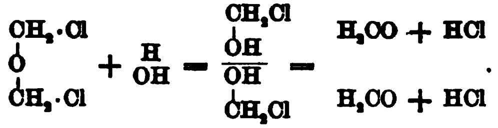
Pierre Lefebvre, *Alkohole und Calciumcarbid.* Leitet man primäre Alkohole (untersucht wurden *Amylalkohol, Isobutylalkohol, Äthylalkohol und Methylalkohol*) über Calciumcarbid, welches auf 500° erhitzt ist, so entstehen Acetylen, Äthylen, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Äthylenkohlenwasserstoffe, Äthan und Wasserstoff. Vf. teilt genau die bei seinen Verss. erhaltenen Mengen dieser einzelnen Zersetzungsprodukte mit. Diese bei der Rk. entstehenden Gase enthalten mehr H, als dem Ausgangsmaterial entspricht. Daneben entstehen flüssige Reaktionsprodd., unter denen sich stets der dem Alkohol entsprechende Aldehyd befindet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1221—23. [20/5.*].) HESSE.

J. A. Trillat, *Oxydation der primären Alkohole durch Kontaktwirkung.* Vf legt dar, daſs die bekannte Oxydation des Methyl- und Äthylalkohols zum entsprechenden Aldehyd bei Einw. einer glühenden Platinspirale auch bei den höheren primären Alkoholen mit demselben Erfolg ausführbar ist. Die Ggw. von W. ist bei dieser Oxydation nicht, wie man bisher annahm, ein Hindernis, sie kann sogar günstig wirken. Vf. hat diese Erscheinung benutzt, um hochsdd. AA. durch Dampfdest. über die Platinspirale zu leiten. Die Verwendung von Platinschwarz mit porösen Körpern (Bimsstein) führt meistens zu den entsprechenden SS. Bei den ersten Gliedern der Reihe ist die B. von Acetalen zu konstatieren. Diese Rk. ist umkehrbar. Bei dem Überleiten von Methylal- oder Acetaldämpfen über eine Platinspirale wird ein Teil des Alkohols u. des Aldehyds regeneriert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1227—29. [20/5*.].) HESSE.

F. M. Litterscheid, *Untersuchungen über Chlor- und Brommethylalkohol.* In analoger Weise, wie es v. HEMMELMAYR (Monatshefte f. Chemie **12**. 533; C. **92**. I. 205) beim Pyridin gelungen ist, beabsichtigte Vf., Chlormethylalkohol an Trimethylamin anzulagern um durch darauf folgende Behandlung des Reaktionsprod. mit Ag_2O das Formocholin, $(CH_3)_3N(OH)CH_2OH$, auf bequemeren Wege zu erhalten, als dies nach dem Verf. von A. W. HOFMANN (Jahresber. über d. Fortschr. d. Chem. **1859**. 377) möglich ist. Er benutzte zu diesen Verss. den von MERCKLIN u. LÖSEKANN (Hannover) in den Handel gebrachten *Chlormethylalkohol* (DRP. 57621), überzeugte sich aber bald, daſs dieser keine einheitliche Verb. ist, aus der sich auch durch fraktionierte Dest. keine greifbaren Mengen Chlormethylalkohol abscheiden lieſsen. Die aus dem LÖSEKANN'schen Präparate isolierte Fraktion 60—62° erwies sich im wesentlichen als *Chlormethyläther*, dem geringe Mengen *Dichlormethyläther* beigemengt waren; eine mit besonderer Vorsicht bei 59° aufgefangene Fraktion bestand dagegen lediglich aus Chlormethyläther (die Destillate wurden in absol. alkoh. Lsg. bei 0° mit Trimethylamin, im zweiten Falle mit Pyridin versetzt und die Reaktionsprodd. in Gestalt der Gold- und Platindoppelsalze analysiert). In den höher siedenden Anteilen konnte *Dichlortetraoxymethylen* nachgewiesen werden, so daſs also der LÖSEKANN'sche Chlormethylalkohol im wesentlichen aus Chlormethyläther neben wenig Dichlormethyläther und Dichlortetraoxymethylen besteht; er enthält ferner reichliche Mengen von HCl und vielleicht etwas Methylal (?).

Um sich Gewiſsheit darüber zu verschaffen, ob nicht dennoch in dem frisch bereiteten LÖSEKANN'schen Präparate Chlormethylalkohol enthalten gewesen war, der sich bei längerer Aufbewahrung zers. hatte, versuchte Vf., nach den Angaben LÖSEKANN's durch Einw. von HCl-Gas auf käufliche wss. 40%ige Formaldehydlsg. unter Eiskühlung Chlormethylalkohol zu bereiten. Das Ergebnis war eine dem käuflichen Präparate sehr ähnliche Fl., die ebensowenig wie dieses Chlormethylalkohol enthielt. Letzterer soll nach LÖSEKANN (Patentschrift) bei 160—170° sieden, doch bezweifelt Vf. die Richtigkeit dieser Angabe besonders mit Rücksicht darauf, daſs der in wasserfreiem Zustande sehr beständige Dichlormethyläther bereits bei 103° (DE SONAY,

Bull. Acad. roy. Belgique [3] **26**. 629) siedet, und dafs der Chlormethylalkohol, wenn er überhaupt unter gewöhnlichen Verhältnissen existenzfähig ist, doch nur eine sehr labile Verb. darstellen dürfte. Gegen seine Existenzfähigkeit spricht abgesehen von der Konfiguration, wonach Cl und OH an dasselbe C-Atom gebunden sein sollen, der Umstand, dafs Dichlormethyläther allmählich unter gelinder Erwärmung in HCl und polymeren (neben etwas gasförmigem) Formaldehyd gespalten wird, wenn man ihn mit der berechneten Menge W. schüttelt. Dieser Zerfall läfst sich aber nur unter der Annahme verstehen, dafs Chlormethylalkohol als vorübergehendes Zersetzungsprodukt auftritt:



Umgekehrt ist die B. von Dichlormethyläther aus wss. Formaldehydlösung nur dann verständlich, wenn man voraussetzt, dafs infolge der wasserentziehenden Kraft der darüberstehenden gesättigten Chlorwasserstofflsg. eine Kondensation aus intermediär gebildetem Chlormethylalkohol unter Wasseraustritt stattfindet.

Die wasserentziehende Kraft der gasförmigen HCl ist auch die Veranlassung dazu, dafs sich beim Zusammentreffen von HCl-Gas mit gasförmigem Formaldehyd gleichfalls sehr viel Dichlormethyläther neben Dichlortetraoxymethylen (und andere Prodd., deren Natur bisher noch nicht festgestellt werden konnte) bildet. Die von Grassi und Maselli (Gaz. chim. ital. **28**. II. 477; C. **99**. I. 412) durch Einw. von HCl auf Trioxymethylen bei 180° dargestellte, bei 166° siedende Verb. dürfte des hohen Kp. und ihrer sonstigen Eigenschaften wegen kaum Chlormethylalkohol (Methylenchlorhydrin) gewesen sein.

Ebenso entsteht bei der Einw. von HBr auf reine, wässerige, Methylalkohol nicht enthaltende Formaldehydlsg. im Widerspruche zu den Angaben Henry's (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **26**. 615), der dabei Brommethylalkohol erhalten zu haben glaubt, hauptsächlich nur Dibrommethyläther. Auch wenn man in eine bei niederer Temperatur gesättigte wss. HBr-Lsg. zerriebenen Paraformaldehyd einträgt, so resultiert nach längerem Stehen fast nur *Dibrommethyläther*, der kleine Mengen *Dibromtetraoxymethylen* enthält. Die B. von Brommethylalkohol war also ebensowenig feststellbar, wie diejenige von Chlormethylalkohol.

Nimmt man nun nicht an, dafs bei der Einw. von Trimethylamin auf Monochlor- oder -brommethylalkohol bei 0° oder bei der Entwässerung oder Entsäuerung der Chlorhydrine mittels K_2CO_3 eine Wasserabspaltung und infolge dessen B. von Dichlor-, bezw. Dibrommethyläther stattfindet, so dürften Chlor- und Brommethylalkohol vorläufig als praktisch nicht isolierbare Verbb. anzusehen sein, deren Existenz jedoch als Zwischenglied bei der B. beständigerer Körper, des Dichlor-, bezw. Dibrommethyläthers, angenommen werden kann. (Liebig's Ann. **316**. 157—95. 22/5. [12/3.] Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) Heller.

P. Freundler, *Einwirkung der Säurechloride auf Äther in Gegenwart von Zink.* Durch die Arbeit von Descudé (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1129; C. **1901**. I. 1265) veranlafst, erinnert Vf. daran, dafs analoge Untersuchungen von Freund (Liebig's Ann. **118**. 33) und von Freundler (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 899 [Protokoll der Sitzung vom 24/11. 1900] und [3] **25**. 3. [Protokoll vom 14/12. 1900]) bereits mitgeteilt sind. Die Rk. von Descudé ist also nicht absolut neu. Vf. wahrt sich das Recht, seine Unterss. fortzusetzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1226—27. [20/5.*].) Hesse.

A. Sabanejew u. **M. Prosin**, *Über eine neue Klasse organischer Verbindungen:*

über cyklische Isonitrile und Nitrile. Vor längerer Zeit hat einer der Vf. (LIEBIG's Ann. **178**. 125; C. **75**. 626) bei der Einw. von alkoh. Kali auf ein Gemisch von $C_2H_2Br_4$ und $C_6H_5NH_2$ ein krystallinisches Produkt, Acetylentriphenyltriamin, $C_2H_2(NHC_6H_5)_2NC_6H_5$, erhalten. Hierbei wurde auch die Bildung eines nicht näher untersuchten Isonitrils wahrgenommen und dasselbe als Phenylcarbylamin, $\genfrac{}{}{0pt}{}{C}{C}\!\!\vert\vert\vert\!>NC_6H_5$, angesprochen. Da die Existenz und Entstehungsweise eines derartigen Körpers großes Interesse beansprucht, unternahmen es die Vff., die genannte Rk. weiter zu untersuchen. Zunächst konnte klargestellt werden, daß die Rk. im allgemeinen den gleichen Verlauf nimmt, ob man nun $C_2H_2Br_4$, C_2HBr_3 oder $C_2H_2Br_2$ verwendet. Die B. des Isonitrils wurde zunächst dadurch bewiesen, daß man wohlcharakterisierte Derivate desselben zu erhalten suchte. Ein solches ist das von WALLACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 527; C. **80**. 311) u. HOLLEMAN (Rec. trav. chim. Pays-Bas **12**. 290; C. **94**. I. 424) dargestellte Dithiooxanilid. Zur alkoh. Lsg. von KOH giebt man nach und nach ein Gemisch von 2 Mol. Anilin und 1 Mol. $C_2H_2Br_4$. Zur Reaktionsmasse fügt man Schwefelblumen und erhitzt das Ganze 2—3 Stdn. am Rückflußkühler. Hierauf fügt man W. hinzu und untersucht die l. und unl. Prodd. getrennt. Es konnten neben *Acetylentriphenyltriamin* reichliche Mengen *Dithiooxanilid* (III.) nachgewiesen werden. Die Rk. verläuft nach den Gleichungen:

$$C_2HBr_3 + H_2NC_6H_5 = C_2NC_6H_5 + 3\,HBr,$$

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{C}{C}\!\vert\vert\vert\!>NC_6H_5\ (I.) + S_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{SC}{SC}\!\vert\!>NC_6H_5\ \ (II.),$$

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{SC}{SC}\!\vert\!>NC_6H_5 + NH_2C_6H_5 = \genfrac{}{}{0pt}{}{SCNHC_6H_5}{SCNHC_6H_5}\ \ (III.).$$

Die Existenz des Phenylcarbylamins scheint somit erwiesen. Außer den oben genannten Prodd. konnte ferner, wenn auch nicht in vollständig reinem Zustande, das *Dithiooxanil* (II.) erhalten werden, und ferner das *Isonitril* (I.) selbst. Letzteres bildet unter W. aufbewahrbare Krystalle, die gierig CO_2 anziehen, an der Luft rauchen und sich leicht oxydieren; hierbei entsteht wahrscheinlich Oxanil.

Einzelheiten und analytische Daten sollen noch publiziert werden. Die Vff. behalten sich die Ausarbeitung dieser Rk. vor. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 230—35. 13/5. Moskau. Univ.-Lab.) LUTZ.

J. Gadamer, *Über rechtsdrehendes sek. Butylamin.* I. An dem aus rechtsdrehendem sek. Butylsenföl (Löffelkrautöl) dargestellten sek. Butylamin konnte früher (Arch der Pharm. **237**. 92; C. **99**. I. 885) eine optische Aktivität nicht beobachtet werden. Vf. hat neuerdings gefunden, daß diese Base schwach rechts dreht (HCl-Salz schwach links), und glaubt, daß die starke Abschwächung der optischen Aktivität, welche das Butylsenföl $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{H}\!>C<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{NCS}$ bei seinem Übergang in die Base $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{H}\!>C<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{NH_2}$ erleidet, in gewissem Maße durch die gewichtliche Verminderung hervorgerufen wird, die aus dem Ersatz der —NCS— (= 58) durch die $—NH_2$-Gruppe (= 16) im Molekül resultiert, indem infolge der nahezu völligen Gleichwertigkeit von $—NH_2$ mit der gegenüberstehenden Gruppe $—CH_3$ (16 und 15) die Asymmetrie gewichtlich fast aufgehoben wird. Die Einfachheit der Formel des Butylamins läßt erwarten, daß eventuelle Gesetzmäßigkeiten in den Beziehungen chemischer Konstitution zur Größe des Drehungsvermögens bei dessen Derivaten besonders scharf zum Ausdruck kommen, und hat Vf. dahingehende Studien aufgenommen. — Derartige Beobachtungen dürften willkommenes Material liefern für die auf Grund

bisheriger Forschungen aufgestellten Sätze über den Einfluſs des asymmetrischen C-Atoms auf optische Aktivität (vgl. hierüber Original; auch LANDOLT: „Das optische Drehungsvermögen"), mit deren Richtigkeit die in nachstehender Tabelle zusammengestellten optischen Konstanten einiger Butylaminderivate zum Teil im Widerspruch stehen:

	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$
d-Sekundäres Butylamin	+ 6,42°	+ 4,67°
d-Sekundäres Butylamin in 5,2196%ig. wss. Lsg.	+ 4,06°	+ 2,96°
d-Sekundäres Butylaminchlorhydrat in 7,285%iger wss. Lsg.	— 2,05°	— 2,27°
d-Sekundärer Butylthioharnstoff in Wasser	+33,97°	+44,15°
d-Sekundärer Butylthioharnstoff in 94%ig. A.	+22,77°	+30,27°
d-r-Dibutylthioharnstoff in 94%ig. A.	+18,53°	+34,84°
d-d-Dibutylthioharnstoff in 94%ig. A.	+41°	+77,08°
d-Sekundäres Butylsenföl, naturell	+55,27°	+63,56°
d-Sekundäres Butylsenföl, künstlich	+61,36°	+70,56°
d-Sekundäres Butylsenföl in 5,416%iger Lösung (94%ig. A.)	+66,22°	+76,15°
d-d-Dibutylharnstoff	+39,71°	+68,30°

Experimenteller Teil. Das d-sek. Butylamin wurde aus natürlichem Löffelkrautöl durch Reduktion mit Zinkstaub und H_2SO_4 in alkoh. wss. Lsg. erhalten. D. 0,9854. Das HCl-Salz ist sehr hygroskopisch und giebt krystallinische Au- und Pt-Salze (letzteres bildet gelbrote Prismen vom F. 204—210°). Das *d-Butylsenföl* entsteht durch Einw. von CS_2 auf die in A. gel. Base bei gewöhnlicher Temperatur und Versetzen des in W. gel. Einwirkungsprod. mit $HgCl_2$-Lsg. Das abgeschiedene Butylthiocarbaminsaure Hg zers. sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in HgS und Butylsenföl, welch' letzteres mit Wasserdampf abdestilliert wird. — *dd-Dibutylharnstoff*, $CO(NHCHCH_3C_2H_5)_2$ aus dd-Dibutylthioharnstoff mittels HgO in verd. alkohol. Lsg. dargestellt, bildet Nadeln, ll. in A., swl in W. — (Arch. der Pharm. **239**. 283—94. 25/5. Marburg. Pharm. chem. Univ.-Inst.) V. SODEN.

Crotogino, *Über Alkylammoniumamalgame.* Die B. von Amalgamen erfolgte dadurch, daſs ein Quecksilberstrahl in einer Lsg. des substituierten Ammoniumsalzes als Kathode diente; das entstandene Amalgam flieſst in ein weites Gefäſs, in welchem es die Zersetzungsprodd. des Amalgams abgiebt. Es schien möglich, daſs das substituierte Ammonium sich nicht immer unter Abspaltung von Wasserstoff zersetzen und das angewandte Amin regenerieren würde, sondern daſs auch Alkylgruppen abgespalten werden können. Amalgame geben Methylamin, Dimethylamin, Äthylamin, Diäthylamin (?), Äthylendiamin und Hydrazin. Keine Amalgame bilden Tri- und Tetramethylammoniumsalze, Guanidin und Hydroxylamin. Bei der Zers. der Amalgame entstanden immer die angewandten Basen. Nur bei der Zers. des Amalgams aus *Dimethylamin* entstand Methylamin, wobei Äthan abgespalten wird. Den direkten Nachweis der B. von Äthan hat der Vf. nicht erbracht. Die Ausbeute an Methylamin betrug bis 30% des angewandten Dimethylamins. In der Debatte wird die Möglichkeit erörtert, daſs das Methylamin nicht durch Zers. entstand, sondern als Verunreinigung im Dimethylamin vorhanden war. (VIII. Hauptvers. d. Dtsch. elektrochem. Ges. [18/4.*] Freiburg i. B.; Z. f. Elektrochemie **7**. 648—49. 23/5.) BODLÄNDER.

S. Reformatski, *Zur Frage der Einwirkung von Natrium auf die Ester organischer Säuren.* Der Autor erklärt kurz die Theorie von CLAISEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 651; C. **87**. 514 u. Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1154; C. **88**. 743) u. führt diejenigen Thatsachen an, durch welche sie bestätigt wird. Auch die neuen Be-

denken von MICHAEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3731; C. **1901**. I. 503) gegen die CLAISEN'sche Theorie sucht Vf. zu widerlegen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 235—39. 13/5. [30/1.] Kiew. Univ.-Lab.) LUTZ.

A. Astachow und **S. Reformatski**, *Zur Synthese der α-Methyl-β-äthyläthylenmilchsäure.* Der *α-Methyl-β-äthyläthylenmilchsäureäthylester*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$, wird durch Einw. von Zink auf ein Gemisch von α-Brompropionsäureester und Propionaldehyd und Zers. des Reaktionsprod. durch W. erhalten. Dichte, schwach gelbe Fl. vom Kp. 213—215°. Die freie *α-Methyl-β-äthyläthylenmilchsäure* gewinnt man aus dem Ester durch Verseifen mit Barytwasser. Dichter, braungelber, in A. u. Ä. ll., in W. wl. Sirup. Das Ba-Salz, aus der S. u. $Ba(OH)_2$ dargestellt, ist eine gummiartige M. — Das Na-Salz, $NaC_6H_{11}O_3$, krystallisiert in kleinen, zu Warzen gruppierten Täfelchen. — Mit salpetersaurem Quecksilber erhält man einen weifsen, allmählich grau werdenden Nd., mit $AgNO_3$ ebenfalls einen weifsen Nd. — $CuSO_4$ giebt einen feinkörnigen, hellgrünen Nd. Diese Eigenschaften der α-Methyl-β-äthyläthylenmilchsäure beweisen, dafs sie mit der von HANTZSCH u. WOHLBRÜCK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1321; C. **87**. 1320) dargestellten identisch ist. Hierdurch ist bewiesen, dafs bei der Einw. von Natrium auf Propionsäureester die Rk. den gleichen Verlauf nimmt, wie bei der Einw. von Natrium auf Essigsäureester. Somit wird die Ansicht von CLAISEN über den Verlauf der letzteren Rk. bestätigt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 239—41. 13/5. [9/1.] Kiew. Univ.-Lab.) LUTZ.

D. Protopopow u. **S. Reformatski**, *Synthese u. Eigenschaften der α-Isopropyl-β-isobutyläthylenmilchsäure.* Auf frisch durchgeglühtes Zink wird ein Gemisch äquivalenter Mengen von α-Bromisovaleriansäureester u. Isovaleraldehyd gegossen. Das Reaktionsprod. zerlegt man mit W. und H_2SO_4 u. unterwirft das gewonnene Öl der fraktionierten Dest. Der *α-Isopropyl-β-isobutyläthylenmilchsäureäthylester*, $C_{12}H_{24}O_3$, hat einen $Kp_{140-150}$. 188—190°. Zur Darst. der freien S. kocht man den Ester mit Barytw. oder wss. NaOH und zers. die Salze mit HCl. Den erhaltenen Sirup löst man in viel h. W. und läfst im Exsikkator abdunsten. Man erhält hierbei die reine *α-Isopropyl-β-isobutyläthylenmilchsäure*, $(CH_3)_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(COOH) \cdot CH : (CH_3)_2$, als lange Nadeln vom F. 120—121°; die Affinitätskonstante *K* ist 0,001 99. Die Verb. ist identisch mit der von WOHLBRÜCK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2336; C. **87**. 1282) aus Natrium und Isovaleriansäureester gewonnenen Säure.

Das Ba-Salz, $Ba(C_{10}H_{19}O_3)_2 \cdot Ba(OH)_2$, wird aus $Ba(OH)_2$ und der S. dargestellt; leimartige M. — Das Na-Salz, $Na(C_{10}H_{19}O_3)$, krystallisiert ebenfalls nicht.

Destilliert man die S. mit 10%ig. H_2SO_4, so erhält man das *Lakton* $C_{10}H_{18}O_2$, dem von den Vff. die Strukturformel eines γ-Laktons, $(CH_3)_2CH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(C_3H_7)CO$ (—O— zwischen CH und CO), zuerteilt wird. Öliges, neutrales Prod. vom Kp. 241—243°. Giebt beim Kochen mit $Ba(OH)_2$ das Ba-Salz, $Ba(C_{10}H_{19}O_3)_2$; feinkrystallinisches Pulver. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 242—46. 13/5. [11/1.] Kiew. Univ.-Lab.) LUTZ.

R. H. Pickard u. **A. Neville**, *Bemerkung über Pyromucylhydroxamsäure.* Vff. haben die Rkk. der Pyromucylhydroxamsäure studiert in der Absicht, die Furancarbamide und -carbamate nach der Methode von THIELE u. PICKARD zu erhalten. Diese Verbb. erwiesen sich als nicht krystallisierende Öle, welche sich bei der Spaltung zersetzten.

Pyromucylhydroxamsäure, $C_4H_3O \cdot CONH \cdot OH$, erhalten aus Brenzschleimsäureäthylester u. Hydroxylamin, schm. bei 124° u. bildet ein Benzoylderivat vom F. 134°. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 127. 3/6. [31/5.].) FAHRENHORST.

C. Ulpiani, *Optische Aktivität des Lecithins.* I. Mitteilung. Man nimmt

allgemein für das Lecithin die von STRECKER angegebene a. Formel (I.) an, ohne daſs bisher für dieselbe Beweise erbracht sind, welche die vom synthetischen Standpunkte aus ebenfalls berechtigte s. Formel (II.) ausschlieſsen. Vf. fand nun, daſs

I.	II.
CH_2O—Fettsäurerest	CH_2O—Fettsäurerest
H—C—O—Fettsäurerest	H—C—O—Phosphorsäurerest—| Cholin
CH_2O—Phosphorsäurerest—| Cholin	CH_2O—Fettsäurerest

natürliches Lecithin optisch aktiv ist, und daſs ihm daher auch mit Recht die a. Formel zugeschrieben wird.

Zur Darst. des Lecithins ging Vf. vom Eidotter aus, vermied aber bei der Extraktion desselben nach den Angaben von STRECKER jedes Erwärmen, um eine Racemisierung oder Hydrolysierung des Lecithins zu verhindern. Die mittels eines Gemisches von 75°/₀ A. + 25°/₀ Ä. extrahierte und von dem gröſsten Teil des Ä. durch Durchleiten eines starken Luftstroms befreite filtrierte Lecithinlsg. wird mittels einer k. gesättigten alkoh. Chlorkadmiumlsg. in die STRECKER'sche Chlorkadmium-Lecithinverb., weiſse M., F. 199—200°, übergeführt. Dieselbe ist in den gewöhnlichen Solvenzien nur unvollständig l., giebt mit verd. SS. trübe Lsgg., löst sich in einem Gemisch von Glycerin und A., sowie vor allem in einem Gemisch von CS_2 mit A., bezw. mit Ä. Bei der Zers. dieser Verb. durch H_2S oder glatter durch Bleihydrat, resp. durch Silberoxyd erhält man klare Lsgg. von Lecithin, die deutliche Rechtsdrehung zeigen. Doch gelang es nicht, trotz der verschiedensten Verss., aus diesen Lsgg. das Lecithin ohne jede Zers. in völlig trockenem, wägbarem Zustand zu gewinnen. Jedoch kann man die Lecithin-Chlorkadmiumverb. in CS_2 unter allmählichem Zufügen von A. in klare, filtrierbare Lsg. bringen, und ergaben drei Bestimmungen folgende Werte: $[\alpha]_D^{24}$ (c = 0,9968) 11,41°; $[\alpha]_D^{24}$ (c = 1,9936) 11,41°; $[\alpha]_D^{24}$ (c = 3,0224) 11,29°. Danach nimmt mit wachsender Konzentration das spezifische Rotationsvermögen ab. — Zum Schluſs teilt Vf. noch einen Vers. mit, der den racemisierenden Einfluſs der Wärme auf die Lecithinlsg. zeigt. Der Umstand, daſs das freie Lecithin in Lsg. sich bei längerer Einw. von Wärme zum Teil zers., u. der unzers. Teil seine optische Aktivität verliert, erklärt auch, daſs bisher optische Aktivität am Lecithin nicht beobachtet worden ist. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10**. I. 368—75. 5/5.) ROTH.

Emil Erlenmeyer jun. u. Jul. Kunlin, *Über eine neue Synthese des r-Leucins.* Bei der Einw. von NH_3 auf Phenylbrenztraubensäure bildet sich, wie Vff. früher fanden (LIEBIG's Ann. **307**. 146; C. **99**. II. 339) Phenacetylphenylalanin. Ferner hat sich ergeben, daſs SS. der allgemeinen Form $R\cdot CH:C(CO_2H)NH\cdot CO\cdot C_6H_5$, die durch Kondensation von Aldehyden mit Hippursäure entstehen, durch Alkalien oder SS. in Benzamid u. α-Ketonsäuren der Formel $R\cdot CH_2\cdot CO\cdot COOH$ gespalten werden. Diese Spaltung gelingt nun auch mittels NH_3, aber dieses wirkt sogleich weiter auf die entstandene α-Ketonsäure ein. Man kann auf diese Weise, von der Benzoylamidozimtsäure ausgehend, unmittelbar zum Phenacetylphenylalanin gelangen, und ERLENMEYER und HALSEY benutzten diesen Weg, um aus p-Oxybenzoylamidozimtsäure Tyrosin darzustellen (LIEBIG's Ann. **307**. 138; C. **99**. II. 300). Die Synthese des racemischen Leucins läſst sich nach den vorliegenden Angaben der Vff. bewerkstelligen, wenn man das anhydridartige Kondensationsprod. aus Hippursäure und Isobutylaldehyd durch Behandeln mit NaOH in die α-Benzoylamido-β-isopropylakrylsäure, $(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH:C(CO_2H)NH\cdot CO\cdot C_6H_5$, überführt und diese mittels Ammoniak spaltet. Auch dieser Vorgang spielt sich in verschiedenen Phasen ab, für die Vff. genaue Formulierung geben.

Kondensationsprodukt aus Isobutylaldehyd und Hippursäure (Formel nebensteh.).

$$(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH:C\cdot N:C\cdot C_6H_5$$
$$\quad\quad\quad\quad\quad\; |\quad\quad\;\; |$$
$$\quad\quad\quad\quad\quad CO — O$$

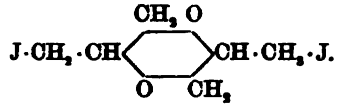
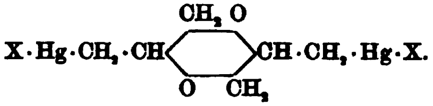
B. Beim Erwärmen ($^3/_4$ Stunden) eines Gemisches aus 1 Mol. Hippursäure und 1 Mol. geschm. Na-Acetat mit 1 Mol. Isobutylaldehyd und 3 Mol. Acetanhydrid im Wasserbade; auf Zusatz von W. scheidet sich das Reaktionsprod. als gelbes, bei längerem Stehen krystallinisch erstarrendes Öl ab. Farblose Nadeln oder Blättchen (aus A.), F. 87°; unl. in W., wl. in k. A., sll. in Chlf. u. Bzl. Wird das Kondensationsprod. mit NaOH im Wasserbade erwärmt, so schm. es zunächst zu einem Öl, das allmählich in Lsg. geht unter B. der *α-Benzoylamido-β-isopropylakrylsäure*, $(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH:C(CO_2H)NH\cdot CO\cdot C_6H_5$, farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 187°, unl. in k., wl. in h. W. und Bzl., ll. in A., Ä. und Chlf. Silbersalz, $Ag\cdot C_{13}H_{14}O_3N$, lichtempfindlicher weifser, in W. wl. Nd. Bariumsalz, $Ba(C_{13}H_{14}O_3N)_2$ (bei 105° getrocknet), farblose Nadeln (aus h. W.). Calciumsalz, $Ca(C_{13}H_{14}O_3N)_2$ (getrocknet), seideglänzende Nadeln (aus h. W.).

Erhitzt man die S. mit der fünf- bis sechsfachen Menge konz. Ammoniaks im geschlossenen Rohre 8 Stdn. lang auf 150—170°, so erhält man neben Benzamid u. Isovaleriansäure *r-Leucin*, dessen F. übereinstimmend mit den Angaben E. FISCHER's (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2373) zwischen 290 und 291° (Zers.) gefunden wurde. Dafs die racemische Modifikation vorlag, ergab sich ferner aus dem F. 138—140° des aus dem Leucin dargestellten Benzoylderivats. (LIEBIG's Ann. **316**. 145—56. 22/5. [16/3.].) HELLE.

Arthur Croft Hill, *Bemerkungen zur Arbeit von O. Emmerling: Synthetische Wirkung der Hefenmaltase.* Der Vf. hatte J. Soc. Chem. London **73**. 634 (C. **98**. II. 632) mitgeteilt, dafs, wenn man Hefenmaltase auf konz. Glucoselsgg. einwirken läfst, eine Zunahme der optischen Aktivität und eine Abnahme der reduzierenden Kraft der Lsgg. in dem Verhältnis eintritt, wie es eine teilweise Umwandlung der Glucose in *Maltose* erfordern würde. Die gleichzeitige B. kleiner Mengen von Dextrinen blieb hierbei nicht ausgeschlossen. Die Maltose liefs sich nicht als solche isolieren, dagegen wurde ein Osazon von den Eigenschaften des Maltosazons gewonnen. — EMMERLING (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 600; C. **1901**. I. 905) bestätigte die synthetische Wirkung der Hefenmaltase auf Glucose, behauptete jedoch, dafs das sich bildende Disaccharid nicht Maltose, sondern *Isomaltose* sei, während das Enzym gleichzeitig eine beträchtliche Menge von Dextrinen oder dextrinähnlichen Stoffen erzeuge. — Der Vf. hält die von EMMERLING zu Gunsten seiner Auffassung beigebrachten Gründe deshalb nicht für ausschlaggebend, weil 1. die von EMMERLING beobachtete Reversion sehr gering war, 2. die beiden, von EMMERLING mitgeteilten Verss. in ihren Resultaten nicht genügend miteinander übereinstimmten, und 3. der Nachweis, dafs das Osazon vom F. 152° wirklich Isomaltosazon war, nicht genügend scharf geführt wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1380—84. 8/6. [16/4.] Davy-Faraday-Laboratorium. London.) STELZNER.

Julius Sand, *Zur Konstitution der Verbindungen von Äthylen und Allylalkohol mit Merkurisalzen.* Wie HOFMANN und SAND (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1340. 2692; C. **1900**. I. 1264; II. 941; vgl. auch BILLMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1641; C. **1900**. II. 170) festgestellt haben, werden aus Olefinen und Hg-Salzen quecksilbersubstituierte Alkohole und Äther, aus Allylalkohol Quecksilberpropylenglykol, neben höhermolekularen Salzen, gewonnen. Diese Prodd. regenerieren mit Salzsäure mehr oder weniger leicht das Ausgangsmaterial; bei der Einw. von Jod entstehen aus ihnen, unter Ersatz des Hg durch das Halogen, Jodsubstitutionsprodd. Mit Hilfe dieser neuen Rk. und der Bestimmung des Mol.-Gew. liefs sich nunmehr nachweisen, dafs aus Äthylen und Allylalkohol mit Merkurisalzen sich je zwei Salzreihen von verschiedener Molekulargröfse bilden. Aus Äthylen und Hg-Nitrat ent-

stehen *Quecksilberäthanolsalze*, $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Hg\cdot X$, deren Jodid von Jod glatt in Jodquecksilber und Glykoljodhydrin zerlegt wird; die alkal. Lsg. des beim Einleiten von Äthylen in Merkurisulfatlsg. ausfallenden Nd. liefert, nach Zusatz von Alkalihalogeniden, beim Einleiten von CO_2 *Salze des symm. Dimerkuriäthyläthers*, $(X\cdot Hg\cdot CH_2\cdot CH_2)_2O$; das Jodid derselben wird von Jod in den symm. Dijodäthyläther übergeführt. — Bei der Einw. des Allylalkohols auf Merkurisalze entstehen, neben den ll. u. zers. *Salzen des Quecksilberpropylenglykols*, $X\cdot Hg\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$, deren Konstitution jetzt durch Darst. eines Dibenzoylesters noch weiter aufgeklärt wurde, wl. Körper, die früher für *Quecksilberallylalkoholsalze*, $X\cdot Hg\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot OH$, angesehen wurden. Da das Jodid der letztgenannten Verbb. jedoch mit Jod das Diepijodhydrin (I.) von STOEHR (J. pr. Chem. [2] **55**. 88; C. **97**. I. 583) ergab, so wird es sehr wahrscheinlich, dafs in den „Quecksilberallylalkoholsalzen" in Wirklichkeit *Quecksilberdipropylenoxydsalze* (II.) vorliegen.

I.  II. 

Als 21—42 g *Quecksilberäthanoljodid* (Krystalle aus Methylalkohol), C_2H_5OHgJ, mit 14,97 g Jod und 27 g KJ in 150 ccm W. 5 Minuten gekocht wurden, liefs sich der klaren, auf Zusatz von Salzsäure kein Äthylen entwickelnden Fl. durch Äther *Glykoljodhydrin*, $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot J$, ($Kp_{18}$. 78°) zu 60% der Theorie entziehen. Letzteres vereinigt sich mit Chinolin zu dem *Chinoliniumjodid*, $C_9H_7N(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)\cdot J$; gelbe, zentrisch vereinigte Nädelchen aus A.; F. 157°. — Chlorid, $C_{11}H_{12}ONCl$. Zerfliefsliche Nadeln; F. 122°. — *Benzoylverb. des Quecksilberäthanoljodids*, $J\cdot Hg\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot COC_6H_5$, nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt; silberglänzende Blättchen aus A.; F. 118°; unl. in W., Alkalien; sonst ll. — Als bei dem Vers., die analoge Acetylverb. zu bereiten, Quecksilberäthanolbromid mit Essigsäureanhydrid kurz aufgekocht wurde, entstand eine Verb. $C_2H_3O_2HgBr$, in welcher die *Bromquecksilberessigsäure*, $Br\cdot Hg\cdot CH_2\cdot COOH$, vorzuliegen scheint; feinkrystallinisches Pulver; F. unscharf 117—118°; fast unl. in W. und organischen Solvenzien; ll. in Kalilauge, konz. Salzsäure. — Das *Quecksilberäthylätherjodid*, $(J\cdot Hg\cdot CH_2\cdot CH_2)_2O$, lieferte durch kurzes Kochen mit Jodjodkaliumlsg. den *symmetrischen Dijodäthyläther*, $O(CH_2\cdot CH_2\cdot J)_2$, als schweres, braunes Öl, das sich durch Erhitzen mit blankem, trockenem Kupferdraht auf 100° entfärben liefs, bei 160° unter 7 mm Druck noch nicht überging und sich bei höherer Temperatur zers. Der süfslich riechende Äther gab bei mehrstündigem Erhitzen mit Chinolin auf 100° eine rotgelbe Krystallmasse; aus dieser zog k. A. das *Monochinoliniumsalz*, $C_9H_7N(J)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot J$, (gelbe Nädelchen aus Ä.; F. 176°) aus, während das *Dichinoliniumsalz*, $O(CH_2\cdot CH_2\cdot NC_9H_7\cdot J)_2$, (rubinrote Prismen aus A.; F. 254° unter Zers.; swl.) zurückblieb. — Das nur schwer krystallisiert zu erhaltende *Quecksilberpropylenglykoljodid*, $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot HgJ$, giebt mit Jod bei 40° ein fl. Jodhydrin; während es selbst schon durch Essigsäure leicht in Hg-Salz und Allylalkohol gespalten wird, ist seine *Dibenzoylverbindung* $C_{17}H_{15}O_4HgJ$ (F. 100°) sogar gegen rauchende Salzsäure beständig. — Das *Quecksilberdipropylenoxydjodid*, $C_6H_{10}O_2Hg_2J_2$ (früher „*Quecksilberallylalkoholjodid*", $C_3H_5\cdot OHgJ$), reagiert mit sd. wss. KJ-Lsg. nur langsam unter B. von *Diepijodhydrin* (I.); glänzende Prismen aus Sprit; sechseckige Täfelchen aus Chlf.; F. 160°.

Verss., durch Einw. von Jodalkylen auf Verbb. mit der Gruppe $\cdot C\cdot HgJ$ Kohlenstoffverkettungen zu erzielen, führten nicht zum Ziel; so wurde z. B. aus Quecksilberäthanoljodid und Jodmethyl zwar Jodquecksilber, statt des erwarteten Propylalkohols jedoch Äthylen und Methylalkohol erhalten. — Durch $SnCl_2$ in alkal. Lsg. wird aus dem Quecksilberäthanolbromid nur die Hälfte des Hg als Metall gefällt;

nebenher bildet sich eine flüchtige, sehr giftige, intensiv carbylaminartig riechende Substanz, in welcher vielleicht das *Dioxyquecksilberdiäthyl*, $Hg(CH_2.CH_2.OH)_2$, vorliegt.

Die *Hg-Bestimmung in jodhaltigen Verbb.* gelingt nur durch Erhitzen der Substanz mit Kalk und Wägen des abdestillierenden Metalls; löst man die Probe unter Zusatz von NaCl in Salzsäure, behandelt in der Hitze mit Bromwasser und fällt mit H_2S, so sind die erhaltenen schwarzen Ndd. jodhaltig, und der Gehalt an Hg wird 2—3 % zu hoch gefunden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1385—94. 8/6. [8/5.] Chem. Lab. d. kgl. Akad. d. Wissenschaften. München.) STELZNER.

G. Lunge und **J. Bebie**, *Beiträge zur Kenntnis der Nitrocellulosen.* (Fortsetzung von LUNGE u. WEINTRAUB, Z. f. angew. Ch **1899**. 441; C. **99**. I. 1272.) Vff. haben als Formel der Cellulose $C_{24}H_{40}O_{20}$ beibehalten und beziehen ihre Angaben hierauf. Die Resultate der Stickstoffbestimmungen werden teils in den auf 0° und 760 mm reduzierten ccm Stickoxyd, die von 1 g Substanz entwickelt wurden, angegeben, so in Frankreich, teils in Prozenten Stickstoff (in Deutschland und England). Zur Orientierung dient folgende Tabelle:

Name	Formel	Kubikzentimeter NO pro 1 g	Prozente N
Dodeka-Nitrocellulose	$C_{24}H_{28}O_8(NO_3)_{12}$	226,27	14,14
Endeka-Nitrocellulose	$C_{24}H_{29}O_9(NO_3)_{11}$	215,17	13,47
Deka-Nitrocellulose	$C_{24}H_{30}O_{10}(NO_3)_{10}$	203,35	12,75
Ennea-Nitrocellulose	$C_{24}H_{31}O_{11}(NO_3)_9$	190,75	11,96
Okto-Nitrocellulose	$C_{24}H_{32}O_{12}(NO_3)_8$	177,19	11,11
Hepta-Nitrocellulose	$C_{24}H_{33}O_{13}(NO_3)_7$	162,36	10,18
Hexa-Nitrocellulose	$C_{24}H_{34}O_{14}(NO_3)_6$	145,93	9,15
Penta-Nitrocellulose	$C_{24}H_{35}O_{15}(NO_3)_5$	127,91	8,02
Tetra-Nitrocellulose	$C_{24}H_{36}O_{16}(NO_3)_4$	107,81	6,76

Zur Analyse werden die Prodd. in dem von LUNGE und WEINTRAUB beschriebenen App. getrocknet, jedoch nicht bei 40°, wo schon eine minimale Zers. eintritt, sondern bei 30—32°. Die Stickstoffbestimmungen wurden in LUNGE's Gasvolumeter ausgeführt. Die Auflösungszeit ist abhängig von der physikalischen Beschaffenheit des Materials. Solange die Struktur der Cellulose erhalten bleibt, ist zur völligen Lsg. nur kurze Zeit erforderlich, bei kompakten Prodd. bis 20 Stunden. — In letzterem Falle verhindern die von LUNGE empfohlenen Schwanenhalstrichterchen jeden Verlust. Zur Ausspülung des Trichterchens kann konz. oder auch ein wenig verd. Schwefelsäure verwendet werden, ohne daſs aber hierdurch, wie WILLIAMS (Mon. scient. [4] **13**. 820) angegeben hat, bei Anwendung der letzteren die Resultate um 0,2 % höher ausfallen. Zur Bestimmung der Löslichkeit in Ä.-A. wurde, wenn nur wenige Prozente l. Bestandteile vorhanden sind, das Prod. längere Zeit mit Ä.-A. behandelt, das Ungelöste abfiltriert, gewaschen getrocknet und gewogen. Bei gröſserer Löslichkeit wird die Nitrocellulose in geschlossenen Cylindern mit einem bestimmten Quantum Ä.-A. behandelt, von der aufstehenden klaren Fl. ein aliquoter Teil abppipettiert, eingedampft und bei 50° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Vor dem Eindampfen fügt man unter gutem Umrühren W. zu, wodurch sich die Nitrocellulose in fein verteilter flockiger Form abscheidet und gut trocknet.

A. Einfluſs des Wassers auf den Nitrierungsvorgang. Das Resultat der Nitrierung wird in erster Linie durch das Mengenverhältnis von Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser bestimmt. Um den Einfluſs des Wassers zahlenmäſsig zu erhalten, wurde das Nitriergemisch von gleichen Gewichtsteilen Schwefelsäure, D. 1,83, und Salpetersäure, D. 1,5, mit wechselnden Mengen W. versetzt. Auch die übrigen Faktoren wurden möglichst konstant gehalten, Temperatur 16—18°,

Nitrierungsdauer 24 Stunden. Das angewandte Cellulosematerial war chemisch reine Verbandwatte. Diese wurde noch mit verd. Sodalsg. gekocht, gut ausgewaschen und zuletzt mit A. und Ä. behandelt, vor der Nitrierung sodann bei 100° getrocknet und im Exsikkator erkalten gelassen. Die Nitrierung wurde im allgemeinen in weithalsigen, gut verschliefsbaren, Glascylindern vorgenommen, bei Nitrierungen bei erhöhter Temperatur in dem von LUNGE und WEINTRAUB beschriebenen Apparate Nach 24 Stunden wurde das Nitriergemisch abgegossen, das Nitrierungsprod. auf einer Porzellannutsche durch Pressen von der Hauptmenge der anhaftenden S. befreit und hierauf in kleinen Portionen in viel k. W. eingetragen, dann auf eine Nutsche gebracht, einige Zeit mit k. W. behandelt und schliefslich während etwa 2 Tagen möglichst oft mit h. W. übergossen. Es wurde erhalten:

Versuch	Kubikzentimeter NO pro 1 g	Prozente N	Löslichkeit in Äther-Alkohol 3:1	Ausbeute	Nitrierungsgemisch		
					H_2SO_4	HNO_3	H_2O
1.	217,73	13,65	1,50	177,5	45,31	49,07	5,62
2.	210,68	13,21	5,40	176,2	42,61	46,01	11,38
3.	203,49	12,76	22,00	—	41,03	44,45	14,52
4.	200,58	12,58	60,00	167,0	40,66	43,85	15,49
5.	196,35	12,31	99,14	159,0	40,14	43,25	16,61
6.	192,15	12,05	99,84	153,0	39,45	42,73	17,82
7.	184,78	11,59	100,02	156,5	38,95	42,15	18,90
8.	174,29	10,93	99,82	144,2	38,43	41,31	20,26
9.	155,73	9,76	74,22	146	37,20	40,30	22,50
10.	148,51	9,31	1,15	138,9	36,72	39,78	23,50
11.	133,94	8,40	0,61	131,2	35,87	38,83	25,30
12.	103,69	6,50	1,73	—	34,41	37,17	28,42

Die erhaltenen Nitrierungsprodd. stellen im allgemeinen keine einheitlichen Körper dar, sondern Gemische verschiedener Nitrocellulosen. Bei 5,6 % W. wurde der von VIEILLE als Maximum bezeichnete Stickstoffgehalt von 214 ccm noch um ein geringes überschritten. Die Vergröfserung des Wassergehaltes hat bis etwa 11 % nur geringe Verminderung des Stickstoffgehaltes zur Folge. Mit 16,6 % W. werden vollständig l. Prodd. erhalten, diese Gruppe der Kollodiumswollen schliefst mit 20,5 % W. ab. Sinkt der Stickstoffgehalt unter 160 ccm, so nimmt die Löslichkeit wieder ab, die Nitrierungsstufen von der Hexanitrocellulose abwärts sind unl. in Ä.-A. Bei einem Wassergehalte von 25 % aufwärts ist bei 24stündiger Einw. keine vollständige Nitrierung mehr zu erreichen, bei längerer Einw. der Säuregemische entstehen Prod. mit den Eigenschaften der Oxycellulose. Sie sind ganz oder teilweise l. in verd. Alkalien und können aus der Lsg. durch SS. oder A. wieder abgeschieden werden, sie färben sich intensiv mit basischen Farbstoffen, reduzieren FEHLING'sche Lsg. und liefern Phenylhydrazinverbb.

Die Struktur der Baumwolle erleidet durch die Nitrierung bei zunehmendem Wassergehalte der Säuregemische eine starke Veränderung. Bis zu einem Gehalte des Säuregemisches von etwa 15 % W. blieb sie fast unverändert, von etwa 18 % an erscheinen die Fasern etwas zusammengezogen, auch ist die charakteristische Drehung der Baumwollfaser verloren gegangen. Bei noch höherem Prozentsatze von W. wird die Struktur fast gänzlich zerstört, das Lumen ist aufgerissen, die Fasern sind in kleine Partikelchen zerfallen, die sich unter einander zu knolligen Massen verfilzen. Bei 23—25 % erreicht diese zerstörende Wirkung ihr Maximum. Bei noch verdünnteren Säuregemischen bleiben die Fasern wieder intakt, nur werden sie bei längerer Einw. in kleinere Teilstücke gespalten. Bei den Nitrierungsgemischen, welche Kollodiumwolle liefern, ist die Nitrierung bei Zimmertemperatur schon nach 4 Stunden be-

endet, die Ausbeute ist größer als bei 40°, die Löslichkeit etwas geringer. Bei 60° tritt rasch eine teilweise Denitrierung ein, die Ausbeute nimmt rapide ab. Wird die Nitrierungsdauer bei 60° auf $^1/_4$ Stunde beschränkt, so erhält man ein Prod. von 182,8 ccm NO, 99,71 % Löslichkeit und 146,7 % Ausbeute. Die so bei höherer Temperatur erhaltenen Nitrocellulosen geben aber nach einer Privatmitteilung von Brönnert nicht spinnbare Kollodien und sind für die Zwecke der Kunstseidefabrikation unbrauchbar.

Nach der Mitteilung von Wyss-Naef (Z. f. angew. Ch. **1899**. 30; C. **99**. I. 458) wird bei der Fabrikation der Zellstoffseide in Besançon die Kollodiumwolle durch 4—6stündige Behandlung der Cellulose mit einem Gemisch von 85 Teilen Schwefelsäure und 15 Teilen rauchender Salpetersäure hergestellt. Lunge und Weintraub konnten aber auf diese Weise keine Kollodiumwolle erhalten. Verss. der Vff., nach dieser Vorschrift bei 30 und 40° zu nitrieren, führte zwar zur vollständigen Nitrierung, die Prodd. waren aber nur zu 15—17 % l., die Angaben von Wyss-Naef sind nur mit Vorsicht zu brauchen.

B. Einfluſs der Schwefelsäure auf den Nitrierungsvorgang. Mit Salpetersäure allein kommt man nicht über die Dekanitrocellulose hinaus, zur Erreichung höherer Nitrierungsgrade ist ein Zusatz eines wasserbindenden Mittels, am einfachsten von Schwefelsäure, nötig. Die Verss. wurden so variiert, daſs die Schwefelsäuremenge wechselt, wobei namentlich jene Säuregemische Berücksichtigung fanden, die zu Kollodiumwollen führen, also 18,5—21 % W. enthielten. Die Steigerung der Verhältnisse von Salpetersäure von 1 : 1 auf 1 : 3 hat eine absolute Zunahme des Stickstoffgehaltes von etwa 10 ccm NO zur Folge, bei einem Mengenverhältnis von Cellulose zu Salpetersäure von 1 : 30. Eine Herabsetzung desselben auf 1 : 12 bedingt eine Abnahme im Stickstoffgehalte von etwa 5 ccm NO. Bei dem Säureverhältnisse 1 : 3 nimmt bei zunehmender Verdünnung der Stickstoffgehalt in derselben Weise ab, wie bei dem Verhältnis 1 : 1. Auch hier vermögen Säuregemische mit einem Unterschiede im Wassergehalte von nur 1—2 % schon erheblich verschiedene Prodd. hervorzubringen. Die Resultate mit dem Säureverhältnisse 1 : 3,8 sind fast identisch mit jenen des Verhältnisses 1 : 3. Bei dem Säureverhältnis 1 : 5 tritt im Vergleich mit dem Verhältnisse 1 : 3 eine Erhöhung des Stickstoffgehaltes von etwa 4 ccm NO ein. Daraus ist zu ersehen, daſs, wenn die den Nitrierungsgrad erhöhende Wirkung der Schwefelsäure einmal in diesem Überschuſs vorhanden, eine weitere Steigerung desselben das Resultat nur noch in geringem Maſse zu beeinflussen vermag. Alle diese Verss. wurden bei Zimmertemperatur und einer Nitrierungszeit von 24 Stdn. ausgeführt. Durch zweistündige Einw. bei 35° konnten dieselben Prodd. erhalten werden wie unter den obigen Bedingungen. Nach den Ergebnissen dieses Abschnittes ist die wichtigste Rolle beim Nitrierungsvorgange unbedingt dem W. zuzuschreiben.

Bei einer anderen Versuchsreihe wurde das Verhältnis von Salpetersäure zu W. genau konstant gehalten und die Schwefelsäuremenge variiert. Bis zu einem Gehalte von etwa 33 % Schwefelsäure konnte bei Zimmertemperatur und einer Nitrierungsdauer von 24 Stunden keine vollständige Nitrierung erreicht werden, es blieb immer noch unveränderte Cellulose. Die Cellulosebestimmung ergab bei diesen Prodd. Differenzen von 5—10 %, welche sich auf die Ggw. von Oxycellulose zurückführen lieſsen. Die B. der Oxycellulose wurde durch die Bestimmung ihrer Anziehungskraft gegenüber basischen Farbstoffen verfolgt. Es wurden 0,5 g Substanz mit 150 ccm einer 5 ‰ ig. Methylenblaulsg. eine Stunde lang in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglas auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten 100 ccm abgegossen und der Verlust an Methylenblau im Kolorimeter von Lummer und Brodhun durch Vergleich mit 100 ccm der Stammlsg. ermittelt. Bei groſsem Gehalt an Oxycellulose muſste diese auf 0,25—1,125 ‰ verd. werden. 1 g reine Cellulose fixierte 0,0012 g

Methylenblau. Bei konz. Säuregemischen zeigten die erhaltenen Prodd. im Vergleich mit der Cellulose keine erhöhte Anziehungskraft zu Methylenblau. Bei Vers. 6. in obiger Tabelle fixierte 1 g 0,0021 g Methylenblau, von Vers. 8.: 0,0036 g, von Vers. 11.: 0,0120 g. Bei einem Nitrierungsgemisch mit 26 % W. erreichte die Fixierung das Maximum von 0,0123 g. Die mit den verd. Säuregemischen zu erhaltenden Prodd. sind also eigentlich anzusehen als Gemische von Nitrocellulosen mit Nitrooxycellulosen. Nach Brönnert, wie auch nach Vignon (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 509; C. **1900**. II. 811) soll im Gegensatz zu obigen Resultaten eine B. von Oxycellulose auch bei den konz. Gemischen stattfinden. Vignon bestimmte das Reduktionsvermögen seiner Prodd. gegen Fehling'sche Lsg. und fand dasselbe ungefähr gleichgrofs bei nitrierter Cellulose wie bei nitrierter Oxycellulose. Die reduzierende Wirkung geht also nicht parallel mit der Anziehungskraft gegenüber basischen Farbstoffen, und es ist daher kaum wahrscheinlich, dafs diese beiden Erscheinungen auf dieselbe Ursache, einen Gehalt an Oxycellulose, zurückzuführen seien. Auch qualitative Verss. mit einer mittels SO_2 entfärbten Fuchsinlsg. (Schiff'sches Reagens) deuteten darauf hin, dafs die B. von Aldehydgruppen bei konz. Säuregemischen sehr gering ist, dafs sie aber ebenso wie die Methylenblaurk. mit der Verdünnung der Nitriersäuren zunimmt. Das niedrigste Nitrierungsprod. war bei Anwendung von Salpetersäure, D. 1,4, allein Dinitrocellulose. Es gelang jedoch nicht, dieses Prod. von der gleichzeitig vorhandenen unveränderten Cellulose zo trennen, noch auch letztere durch verlängerte Behandlung in den gleichen Nitrierungsgrad umzuwandeln. Oxycellulose war hierbei nur wenig gebildet. Bei Zusatz von 5 % Schwefelsäure zu der Salpetersäure, D. 1,4, nimmt die B. von Oxycellulose um mehr als das Doppelte zu. Verss., das Nitrierungsprod. zu isolieren, schlugen auch hier fehl, es näherte sich der Trinitrocellulose. Durch weitere Zusetzung von Schwefelsäure wurden zunächst wiederum Gemische von Nitrocellulose mit unveränderter Cellulose erhalten. Cellulosefreie Prodd. gaben folgende Versuche:

Versuch	Kubikzentimeter NO pro 1 g	Prozente N	Löslichkeit in Äther-Alkohol	Ausbeute	H_2SO_4	HNO_3	H_2O
1.	147,78	9,27	14,22	134	41,86	35,82	22,32
2.	164,50	10,32	92,30	142	38,47	40,19	21,34
3.	171,57	10,76	98,24	151	40,83	38,72	20,45
4.	175,78	11,02	98,90	153	42,92	37,40	19,68
5.	195,00	12,23	99,58	155	48,03	34,18	17,79
6.	203,71	12,77	99,82	166	49,37	33,38	17,25
7.	207,70	13,02	99,32	165	50,71	32,50	16,79
8.	209,10	13,11	7,65	167	52,81	31,27	15,92
9.	214,62	13,45	2,63	173	54,92	30,06	15,02
10.	217,26	13,62	—	173	60,00	27,43	12,57
11.	219,28	13,75	—	174	62,10	25,79	12,11
12.	220,66	13,83	—	175	62,95	24,95	12,10
13.	219,34	13,75	—	175	63,72	25,31	10,97
14.	218,73	13,71	—	175	64,56	24,65	10,79
15.	219,44	13,76	—	—	65,28	28,02	6,70
16.	218,95	13,72	—	173	64,55	26,55	8,88
17.	221,98	13,92	—	173	63,35	25,31	11,34

Das Verhältnis der Cellulosemenge zu der im Nitriergemisch enthaltenen Salpetersäure war etwa 1 : 25. Bei Vers. 1. liefs sich durch das von Brönnert angegebene Reagens, 95 %ig. A. mit 4 % Chlorcalcium, ein Prod. ausziehen, dafs sich vom ursprünglichen Material nur um 0,07 % N unterschied, so dafs nur noch Spuren von Cellulose vorhanden gewesen sein können. Ein Prod. genau vom Stickstoffgehalt der

Dekanitrocellulose und mit vollständiger Löslichkeit ergab Vers. 6. VIEILLE, ebenso LUNGE und WEINTRAUB, haben mit konz. Salpeter-Schwefelsäure, 10:1, eine unl. Dekanitrocellulose erhalten, so dafs also zwei Formen der Dekanitrocellulose, eine l. und eine unl., existieren und sich hierdurch die verschiedenen Angaben über die Löslichkeit dieser Nitrierungsstufe erklären. Vers. 7. ergab ein über die Dekanitrocellulose noch hinausgehendes Prod. mit völliger Löslichkeit, was für die Sprenggelatinefabrikation von Bedeutung ist. Bei weiterem Zusatz von Schwefelsäure nahm dann die Löslichkeit rasch wieder ab, aber trotz eines Wassergehaltes von 15 °/₀ wurde eine Endekanitrocellulose erhalten, die sonst nur mit den ganz konz. Säuregemischen zu erzielen war.

C. **Über den höchsten, mittels Salpeter-Schwefelsäure erreichbaren Nitrierungsgrad der Cellulose.** In der Litteratur sind darüber widersprechende Angaben vorhanden. Verss. 10.—14. der letzten Tabelle zeigen, dafs man mit nicht ganz konz. Säuregemischen, also auf verhältnismäfsig billigem Wege Prodd. erzielt, die sich dem Stickstoffgehalte der wirklichen Hexanitrocellulose (14,14 °/₀) mehr als alle früheren durch Salpeter-Schwefelsäure direkt erhaltenen nähern, nämlich 13,83 °/₀ N enthalten. Im Vers. 16.—17. wurde ein Gemisch von Salpetersäure, D. 1,5, und Schwefelsäure, D. 1,82, mit verschiedenen Mengen W. verd. und hierbei wohl das höchste, je durch direkte Nitrierung, ohne Auswaschen des in Ä.-A. Löslichen, erhaltene Nitrierungsprod. der Cellulose, das unbedingt gröfstenteils aus zwölffach nitrierter Cellulose besteht, gefunden. Diese höchste Nitrierungsstufe erwies sich als nicht beständig. Der Stickstoffgehalt einer feucht aufbewahrten Probe sank nach einigen Monaten auf 13,5 °/₀. Dieser Gehalt, der Endekanitrocellulose entsprechend, blieb dann konstant.

Das bisher innegehaltene Verhältnis der Schwefelsaure zu Salpetersäure 2,50 bis 2,52:1 wurde nunmehr in 3,3:1 und 2:1 geändert. Auch hier wurden bei 10 bis 11 °/₀ W. sogar noch etwas höher nitrierte Prodd. erhalten, als mit den konz. Gemischen. Es scheint also bei diesen letzteren bereits wieder eine teilweise Verseifung des Esters einzutreten. Durch Erhöhung der Temperatur kann die Nitrierungsdauer bedeutend abgekürzt werden. Bei der Nitrierung bei erhöhter Temperatur steigt der Stickstoffgehalt bis zu einem bestimmten Maximum und nimmt dann bei weiterer Einw. der SS. wieder ab. Es mufs daher in jedem Falle die günstigste Nitrierungszeit für eine bestimmte Temperatur ermittelt werden. Dadurch, dafs bei der Reinigung des Nitrierungsproduktes jede Verwendung h. W. vermieden wurde, gelang es nicht, den Stickstoffgehalt noch etwas zu steigern, wohl aber litt die Stabilität des Prod. (Schlufs folgt.) (Z. f. angew. Ch. **14**. 483—88, 507—15. 14/5. u. 21/5. Zürich. Technisch-chemisches Labor. des Polytechnikums.) WOY.

J. J. Murumow, J. Sack u. **B. Tollens**, *Über Oxycellulose und Hydrocellulose.* Wie die *Oxycellulosen*, welche nach v. FABER und TOLLENS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2589; C. **99**. II. 901) aus Fichtenholz oder Baumwolle mit Salpetersäure, sowie aus Baumwolle mit Brom und Ca-Carbonat entstehen, giebt auch das Prod., welches man aus Baumwolle durch $KClO_3$ + HCl erhält, beim 8-stündigen Erhitzen mit Kalk und Wasser *Cellulose, Isosaccharinsäure* und *Dioxybuttersäure*. — Für die Oxydation mit $KClO_3$ + HCl empfehlen die Vff. folgende Vorschrift, welche sich von der von VIGNON (Bull. d. la Soc. Chim. de Paris [3] **19**. 791. **25**. 135; C. **97**. II. 843. **1900**. II. 948) gegebenen durch die Verminderung der $KClO_3$-Menge unterscheidet. Je 30 g Verbandwatte, 3 l W., 100 g $KClO_3$ und 125 ccm konz. Salzsäure werden unter Umrühren über freiem Feuer erhitzt, bis nach etwa ³/₄ Stdn. die Faser zerfallen ist; die Ausbeute an abgesaugtem, mit 80 °/₀ ig., schliefslich mit 95 °/₀ ig. A. ausgewaschenem und getrocknetem Prod. beträgt 86 °/₀ der angewandten Baumwolle. Setzt man das Kochen weiter fort, so sinkt die Ausbeute auf 70 °/₀, und die Oxycellulose schwillt beim Auswaschen so stark auf, dafs sie nicht mehr gut zu reinigen ist. Das Präparat besteht aus kurzen, mkr.

Fäden, die in Natronlauge mit schön goldgelber Farbe teilweise l. sind, sd. FEHLING'sche Lsg. reduzieren und sich mit Jodlsg. kaum oder garnicht, mit Chlorzinkjodlsg. dagegen violett bis dunkelblau färben; die lufttrockene Oxycellulose der obigen Bereitungsart verlor bei 100° 5,04, bezw. 5,01 % W.; das Präparat aus der länger mit dem Oxydationsgemisch behandelten Baumwolle gab dagegen 7,10 % W. ab.

Murumow und **Tollens**, *Über die Hydrocellulose.* Durch Digerieren mit Schwefelsäure von 45° Bé. nimmt Baumwolle, wie GIRARD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14.** 2834; Ann. Chim. Phys. [5] **24.** 337) gezeigt hat, W. auf, unter B. von Hydrocellulose. Die Prodd. sind, wie die Vff. mitteilen, je nach der Stärke der angewandten S., der Baumwolle in ihrer Struktur noch mehr oder weniger ähnlich. Digeriert man 40 g lufttrockne Baumwolle 14 Stdn. mit 268 g Schwefelsäure von 45° Bé., so gewinnt man eine wie Baumwolle aussehende, doch schon recht brüchige M., die sich mit W., A., Ä. gut auswaschen läfst, sich mit Natron nur wenig färbt und sich in der Lauge kaum l., auf FEHLING'sche Lsg. ohne Wirkung ist und verd. Jodlsg. nicht, Chlorzinkjodlsg. dagegen violett bis blau färbt. — Bei Anwendung einer S. von 50° Bé. erwies sich die Struktur der Baumwolle stark verändert; das Prod. war sehr brüchig, färbte Jodlsg. schwach, Chlorzinkjodlsg. aber sehr stark blau, reduzierte sd. FEHLING'sche Lsg. etwas und wurde von konz. Natronlauge unter teilweiser Lsg. und Gelbfärbung in eine Gallerte verwandelt. — Läfst man die S. 2 Tage lang einwirken, so zeigt das Material etwas gallertartige Beschaffenheit, läfst sich aber durch Behandeln mit A. und Ä. in ein feines Pulver verwandeln. — Die Hydrocellulose l. sich durch 8-stündiges Kochen mit 3 %iger Schwefelsäure etwas (anscheinend unter B. von *d*-Glykose) und giebt beim Kochen mit Kalk und W. gleich den Oxycellulosen *Isosaccharinsäure* und amorphe Kalksalze. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34.** 1427—34. 8/6. [24/4.] Agrikulturchem. Inst. d. Univ. Göttingen.) STELZNER.

B. Tollens, *Über Cellulose, Oxycellulose, Hydrocellulose, die/Pektinkörper, sowie Traganth.* Wie aus dem vorstehenden Ref. hervorgeht, müssen *Oxy-* und *Hydrocellulose* einander nahe stehende Körper sein; beide enthalten noch *Cellulose*, welche in den Oxycellulosen ätherartig gebunden sein dürfte; über eine wirkliche Oxycellulose, das *Celloxin*, $C_6H_8O_6$ (weniger wahrscheinlich $C_6H_{10}O_6$), haben v. FABER u. TOLLENS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32.** 2589; C. **99.** II. 901) berichtet. Die Annahme, dafs die bisher bekannt gewordenen Oxycellulosen Vereinigungsprodd. von Cellulose und Celloxin sind, erklärt deren Verhalten gegen Alkalien auf das beste; bei der Einw. der letzteren wird Cellulose abgeschieden und das Celloxin in Isosaccharinsäure, Dioxybuttersäure u. a. zerlegt. Diese Zerlegung giebt über die Konstitution des Celloxins leider keinen Aufschlufs, da Isosaccharinsäure und Dioxybuttersäure auch aus anderen Kohlehydraten durch Einw. von Kalk oder Alkali entstehen. Die Eigenschaften der Oxycellulosen, sowohl der älteren, Cellulose haltigen Produkte, als auch der von NASTUKOFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34.** 719; C. **1901.** I. 932) und VIGNON aus diesen durch Lösen in Natronlauge und Fällen mit SS. dargestellten Präparate, weisen auf die Ggw. von sauren, d. h. Carboxylgruppen hin, während ihre Reduktionskraft für FEHLING'sche Lsg. und ihre Fähigkeit, mit Phenylhydrazin Osazone zu bilden, für die Anwesenheit von Aldehyd- oder Ketongruppen spricht. — Die Hydrocellulosen, d. h. die unter der Einw. von Mineralsäuren bestimmter Konzentration aus Cellulose hervorgehenden Hydrationsprodd., und ähnliche Substanzen finden sich in der Natur als sog. *Hemicellulosen.*

Die Cellulosen und ihre Derivate lassen sich in vier Gruppen einordnen:

A. Cellulose.

B. Hydratisierte Cellulosen (Hydro- und Hemicellulosen).

C. Cellulosen mit sauren, d. h. Carboxylgruppen; hierzu gehören u. a. die Pektinsäuren.

D. Cellulosen mit sauren Carboxylgruppen und reduzierenden, d. h. Aldehyd- oder Ketongruppen (Oxycellulosen, Celloxin).

Die Ggw. der COOH-Gruppe in den Oxycellulosen bringt es mit sich, dafs in diesen Körpern das Verhältnis von H : O nicht wie 1 : 8, sondern wie 1 : 8—9 ist; hierdurch wird eine Unterscheidung der Gruppen C u. D von A und B ermöglicht. — Die carboxylhaltigen Celluloseabkömmlinge können, aufser durch Oxydation, auch durch Einw. von Alkalien auf Derivate mit Aldehydgruppen entstehen; BUMCKE u. WOLFFENSTEIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2493; C. **99**. II. 752), welche hierauf zuerst hinwiesen, bezeichnen sie als *Acidcellulosen*. Die *Hydralcellulose*, welche eben genannte Forscher durch Einw. von H_2O_2 auf Cellulose erhielten, soll nach den Analysen ihrer Entdecker die Formel $6C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_{36}H_{62}O_{31}$, besitzen, müfste also, da in ihr das Verhältnis von H : O = 1 : 8 ist, zu den Hydrocellulosen der Gruppe B gehören. Aus dieser Hydralcellulose, sowie auch aus der ursprünglichen Cellulose haben BUMCKE und WOLFFENSTEIN durch Fällen des Natronlaugeauszuges mit Schwefelsäure die säureartige *Acidcellulose* gewonnen, welcher sie die Formel $C_{36}H_{60}O_{31}$ zusprechen. — Der Vf. ist jedoch der Ansicht, dafs die analytischen Befunde von WOLFFENSTEIN u. BUMCKE mit der Formel $C_{36}H_{60}O_{31}$ auch bei der Hydralcellulose bestens übereinstimmen; er reiht deshalb, wie es der Bildungsweise und den Eigenschaften der Verb. nach ohne Zwang möglich ist, die Hydralcellulose unter den Oxycellulosen ein, zu denen auch die Acidcellulose gehört.

Die sauren Cellulosederivate besitzen gleich den *Pektinstoffen* meist gallertartige Eigenschaften; so hat z. B. SACK die aus Holz + Salpetersäure gewonnene Oxycellulose „künstliche Pektinsäure" genannt. Da auch in den Pektinstoffen mehr O vorhanden ist als dem Verhältnis 1 : 8 entspricht, so dürften sie ebenfalls Carboxylgruppen enthalten (vgl. TOLLENS, LIEBIG's Ann. **286**. 292; C. **95**. II. 370) und zu den Acidcellulosen gehören; von anderen Oxycellulosen unterscheiden sie sich jedoch, aufser durch das Fehlen von reduzierenden Gruppen, dadurch, dafs sie neben Cellulose- auch Pentosegruppen enthalten, mithin bei der Hydrolyse Arabinose, bezw. Xylose, liefern und mit Phloroglucin und Salzsäure eine violettrote Rk. geben.

Der *Traganth* besitzt manche Ähnlichkeit mit den Pektinstoffen und dürfte wie diese Carboxylgruppen enthalten. Das *Oxybassorin*, welches HILGER und DREYFUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1178; C. **1900**. I. 1217) aus dem Traganth isoliert und $(C_{11}H_{20}O_{10})_2O$ formuliert haben, soll nach der Meinung seiner Entdecker keine Carboxylgruppe enthalten, obwohl es ausgesprochen sauren Charakter und zwei durch Metalle ersetzbare H-Atome besitzt; der Vf. ist jedoch der Ansicht, dafs im Oxybassorin sogar zwei Carboxylgruppen vorhanden sein dürften, obwohl das Oxybassorin dann eine wasserstoffärmere Formel haben müfste, als HILGER und DREYFUS annehmen. — Aus den Prodd. der Hydrolyse von (Faden-)Traganth haben die genannten Autoren durch direkte Krystallisation nur Arabinose gewonnen, während WIDTSOE und TOLLENS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 143; C. **1900**. I. 405) neben Arabinose (bezw. aus anderen Sorten: Xylose) noch Fucose isolieren konnten. Bei der Wiederholung letzterer Verss. ist es OSHIMA ebenfalls gelungen, aus hydrolysiertem Traganth Fucose mittels ihres Phenylhydrazons abzuscheiden u. den Zucker aus seinem Hydrazon in reiner Form abzuscheiden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1434—41. 8/6. [24/4.] Agrikulturchem. Inst. d. Univ. Göttingen.) STELZNER.

E. Valenta, *Cellulosetetracetat als Ersatz für Kollodiumwolle bei Bereitung von Chlorocitratemulsionen.* Vf. hat Verss. zur Herst. von Kopieremulsionen mit Cellulosetetracetat, $C_6H_6(C_2H_3O)_4O_5$ (C. **96**. I. 405. 1119; II. 567; **1900**. I. 271), angestellt. Das Präparat (fabrikmäfsig dargestellt von der Firma Gebrüder KOLKER in Breslau) bildet eine weifse, flockige, schwach nach Nitrobzl. riechende M. L. in $CHCl_3$, Epichlorhydrin, Nitrobzl., Eg., unl. in Aceton, A., Ä., Bzl. Die Lsg. in

$CHCl_3$ läfst sich mit Aceton verdünnen u. verträgt bis zu gewissem Grade Alkoholzusatz, weshalb sich solchen Lsgg. die in A. gel. Chemikalien gleichmäfsig inkorporieren lassen, was bei reinen $CHCl_3$-Lsgg. nicht der Fall ist. Es lassen sich auf diese Weise gut vergiefsbare Emulsionen darstellen, die brauchbare Kopierpapiere liefern. Die Empfindlichkeit der erhaltenen Papiere liegt zwischen der Empfindlichkeit von Albuminpapier u. jener guten Celloidinpapiers. (Wird fortgesetzt.) (Photographische Korrespondenz **1901**. Sep. v. Vf. April. Photograph. Lab. der k. k. Graphischen Lehr- u. Versuchsanstalt Wien.) Alexander.

Physiologische Chemie.

Paul C. Freer und **A. M. Clover**, *Über die Bestandteile der Wurzelrinde von Piscidia Erythrina L. (Jamaica Dogwood).* Von dem auf den Westindischen Inseln u. dem anliegenden Küstengebiete einheimischen, zu den Leguminosaceen gehörigen Baume Piscidia Erythrina L. (Jamaica Dogwood) findet die Wurzelrinde medizinischen Gebrauch als Hypnoticum. Als wirksames Prinzip galt eine aus A. in farblosen Prismen krystallisierende Verb. F. 192°, das Piscidin. Die Unterss. der Vff. haben ergeben, dafs diese Verb. kein chemisches Individuum ist, sondern aus zwei verschiedenen Körpern besteht.

Zur Unters. gelangten die Auszüge der pulverisierten Rinde mit W., mit $CHCl_3$ und mit Lg. Das wss. Extrakt enthält die gröfste Menge fester Substanz, deren Hauptbestandteil das Ca-Salz einer von den Vff. *Piscidinsäure* genannten S. ist. Dasselbe wird durch Alkoholzusatz zu dem stark eingedampften wss. Auszuge ausgefällt u. durch Kochen mit Tierkohle in wss. Lsg. gereinigt. Es ist sll. in W. und daher zerfliefslich. Die freie S. wird durch Fällen der wss. Lsg. des Ca-Salzes mit Bleiacetat und Zers. des Bleisalzes mit H_2S in Alkoholsuspension gewonnen. Die freie S. kann auch direkt aus dem konz. wss. Auszuge durch fraktioniertes Fällen mit Bleiacetat u. Zers. des Bleisalzes erhalten werden. Sie ist sll. in W., wl. in Ä., unl. in $CHCl_3$, Bzl., Lg. Aus äth. Lsg. scheidet sie sich in zähen Klumpen aus, die der Glucose ähneln. Wird der äth. Lsg. bis zu beginnender Ausscheidung $CHCl_3$ zugesetzt, so scheidet sich die S. beim Stehen in fiederigen Krystallen aus. Beim Erkalten der w. Lsg. krystallisiert die S. nur aus Methylpropylketon als Lösungsmittel, F. 182—185°. Bei 185° beginnt CO_2 zu entweichen. Die Analysenzahlen entsprechen der Formel $C_{11}H_{12}O_7$. Die S. ist zweibasisch u. ähnelt in ihren Eigenschaften den Schleim- und Zuckersäuren. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ wird das Molekül vollständig zerstört u. K_2CO_3, $K_2C_2O_4$, wahrscheinlich auch $KHCO_3$ gebildet. Beim Erhitzen giebt sie Karamelgeruch und verkohlt schliefslich zu einer porösen Kohle. Beim Erhitzen der S. mit Resorcin u. $ZnCl_2$ auf 210° entsteht eine in alkal. Lsg. intensiv fluoreszierende Verb. Die beiden Carboxylgruppen stehen demnach in γ,γ'-Stellung. — Durch dreistündiges Kochen der S. mit HCl-haltigem, absol. A. wird *Piscidinsäuremonoäthylester*, $C_{13}H_{16}O_7$, gebildet. Glänzende Nadeln, F. 207 bis 208°. Der neutrale Ester kann auch durch längeres Kochen mit absol. alkoh. H_2SO_4 nicht erhalten werden. — Wird die alkoh. Lsg. der S. mit Anilin kurze Zeit erwärmt, so entsteht das *Anilinsalz der Piscidinsäure*. Glänzende, weifse Blättchen, F. 149°. Bei zweistündigem Erhitzen auf 170—180° geht das Anilinsalz unter Wasserabgabe in *Piscidinsäuredianilid*, $C_{23}H_{22}O_5N_2$, über. Weifse Nadeln (aus Ä.), F. 196°. — Eine neutrale Piscidinsäurelsg. wird von Cu- oder Ba-Salzen nicht gefällt, Hg-Salze bewirken einen hellgelben Nd., $AgNO_3$-Zusatz veranlafst das Ausfallen des weifsen, sich schnell schwärzenden Ag-Salzes. Das Pb-Salz ist weifs u. beständig. — Mit Jodwasserstoffsäure lassen sich nach Zeisel's Methode Methoxylgruppen in der Piscidinsäure nicht nachweisen. Auch beim Erhitzen mit HJ (D. 1,96) im ge-

schlossenen Rohre auf 100° entsteht kein Jodmethyl, dagegen in geringer Ausbeute eine bei 120° schm. Verb. Gelbe Nadeln, die nicht analysiert wurden. Bromwasserstoffsäure (D. 1,12) bleibt auch bei 150° ohne Einw. auf die S. — Acetylierungsversuche mit der S. führten nicht zu kryst. Prodd., dagegen wurde durch fünfstündiges Erhitzen des Esters mit Essigsäureanhydrid auf 100° *Diacetylpiscidinsäuremonoäthylester*, $C_{17}H_{20}O_9$, erhalten. Weiße, rhombische Schuppen, F. 149—151°. — Es gelang nicht, ein aromatisches Derivat aus der S. zu isolieren, dieselbe scheint demnach keine aromat. Gruppe zu enthalten, sondern zur aliphatischen Reihe zu gehören, wofür auch die Leichtlöslichkeit in W. u. die Ähnlichkeit mit Zuckersäure spricht. — Durch Einw. von Brom auf die S. wurden glänzende, farblose Nadeln (F. 234—236° unter Zers. u. Entw. von HBr) erhalten. Die Analysenzahlen stimmten am besten für ein Dibromadditionsprod. $C_{11}H_{12}O_7Br_2$ (?). — Zur völligen Aufklärung der Struktur der S. genügte das vorhandene Material nicht, jedoch geht aus den erhaltenen Resultaten hervor, daß die Piscidinsäure der Formel $C_9H_8O(OH)_2(COOH)_2$ entspricht.

Chloroformextrakt. Chlf. entzieht der Rinde ausschließlich krystallinische Bestandteile, aber keine Piscidinsäure. Durch erschöpfende Extraktion wurden aus 15 (engl.) Pfund Rinde 90 g Chloroformrückstand erhalten. Derselbe wurde in folgender Weise weiter verarbeitet. Zunächst wurde die Lsg. desselben in 400 ccm $CHCl_3$ mehrere Tage stehen gelassen. Es hatten sich dann 8 g eines weißen Körpers, F. 150—155°, abgesetzt. Das auf das halbe Volum eingedampfte Filtrat wird dann mit dem gleichen Volum Ä. verd. u. unter guter Kühlung mit Kalilauge (1 : 3) extrahiert. Die Kalilauge wird tiefrot u. nimmt die Hälfte des Gehaltes der Chlf.-Ä.-Lsg. auf. — A. Neutraler Rückstand der Äther-Chloroformlsg. Der neutrale Rückstand der Ä.-$CHCl_3$-Lsg. hinterläßt nach dem Stehen mit 200 ccm Ä. 10 g Krystalle, die durch fraktionierte Krystallisation aus h. A. in zwei Verbb. getrennt werden konnten: 1. Hellgelbe, sehr feine Nadeln, F. 216°. — 2. Farblose, große Prismen, F. 201°. Mengenverhältnis 1 : 5. Aus der äth. Lsg. werden durch Lg. 10 g einer Verb. (F. 50—80°) ausgefällt. Der Rückstand der Ä.-Lg.-Lsg. liefert nach dem Verseifen mit KOH eine in farblosen Schuppen kryst. Verb. (F. 123 bis 125°), die wahrscheinlich ein komplexer A. ist. — B. Aus dem alkal. Auszuge der Äther-Chloroformlsg. konnte nur ein amorphes Harz isoliert werden.

Ligroinextrakt. Durch Extraktion der Rinde mit w. Lg. werden derselben ebenfalls die Verbb. F. 216 u. 201° entzogen. Außerdem enthält das Lg.-Extrakt eine aus dem $CHCl_3$-Extrakt nicht isolierte Verb. F. 159°.

Die *Verbindung F. 201°* giebt Zahlen, die für die Formel $C_{23}H_{20}O_7$ (bezw. $C_{21}H_{14}O_5(OCH_3)_2$, da sich nach ZEISEL zwei Methoxylgruppen nachweisen ließen) u. Mol.-Gew. 408 stimmen. Rechtwinkelige, stark lichtbrechende Prismen mit keilförmigen Enden. Ll. in $CHCl_3$, l. in Bzl. u. Eg., wl. in Ä. u. Lg., unl. in Alkali. — Kocht man die Verb. mit 2%ig. methylalkoh. KOH 10—12 Stdn. lang am Rückflußkühler, so wird aus dem angesäuerten, vom A. größtenteils befreiten Reaktionsgemisch durch W. ein Gemisch der unveränderten Substanz F. 201° mit einer anderen Verb. ausgefällt. Durch Ausschütteln der $CHCl_3$-Ä.-Lsg. des Gemisches mit Alkalilsg. u. Ansäuern der alkal. Lsg. wird eine (aus A.) in viereckigen, gelben Plättchen krystallisierende *Verbindung F. 159°* isoliert. L. in A. u. $CHCl_3$, wl. in Ä. u. Bzl. L. in w. (nicht in k.) Sodalsg. Analysenzahlen und Molekulargewichtsbestimmung ergeben die Formel $C_{22}H_{20}O_8$. — Durch dreistündiges Kochen der Substanz F. 201° mit 7%ig. methylalkoh. Kali wurde ein alkaliunl. *Produkt F. 136°* erhalten. Sehr flache Plättchen mit irregulären Ecken (aus A.). L. in $CHCl_3$, A., Bzl., wl. in Ä. Analysenzahlen u. Molekulargewichtsbestimmung ergeben die Formel $C_{22}H_{20}O_7$. — Die Beziehungen der Verb. $C_{23}H_{20}O_7$ zu den auffallend zusammengesetzten Alkalieinwirkungsprodd. $C_{22}H_{20}O_8$ u. $C_{22}H_{20}O_7$ konnten nicht auf-

geklärt werden. Nimmt im Gegensatz zu der Verb. F. 159° kein Br auf. Die Verb. F. 159° läfst sich durch Kochen mit stärkerer Kalilsg. in die Verb. F. 136° umwandeln.

Die *Substanz F. 216°* ist gemäfs der Formel $C_{32}H_{18}O_6[C_{30}H_{12}O_4(OCH_3)_2]$ zusammengesetzt. Feine, gelbe Nädelchen. L. in Bzl. und $CHCl_3$, wl. in Ä. und A., unl. in Lg., W. oder Alkalilsg. — Durch Einw. von Brom in $CHCl_3$-Lsg. entsteht unter HBr-Entw. u. weitgehender Zers. des Moleküls eine Verb. F. 267°. Tiefgelbe Nadeln.

Die für die Verb. $C_{32}H_{18}O_6$ gefundenen Analysenzahlen kommen den von HART (Amer. Chem. J. 5. 9) für das Piscidin, $C_{29}H_{24}O_8$, ermittelten Zahlen sehr nahe. Nach HART's Angaben dargestelltes Piscidin ist ein Gemisch der beiden Verbb. F. 201 und 216°, in dem die Verb. F. 201° überwiegt. Unterss. von CUSHNY über die Wirksamkeit dieses Gemisches ergaben, dafs dasselbe nicht als das wirksame Prinzip von Piscidiarinde anzusehen ist.

Kocht man die aus dem Chloroformextrakt isolierte *Verbindung F. 50—80°* mit schwach angesäuertem A., so scheidet sich in beträchtlicher Menge die Verb. F. 216° aus, während die resultierende Fl. FEHLING'sche Lsg. reduziert. Aus der Lsg. in CCl_4 scheidet sich auf Zusatz von Brom eine Bromverb. F. 245° aus. Wahrscheinlich ist die Verb. F. 50—80° ein Glucosid.

Die nur im Ligroinextrakt enthaltene *Verbindung F. 159°* giebt bei Analyse u. Molekulargewichtsbestimmung am besten auf die Formel $C_{28}H_{32}O_7$ (?) stimmende Zahlen. Farblose, monokline Krystalle. L. in $CHCl_3$ u. Bzl., wl. in Ä. u. Lg., unl. in W. u. Alkalilsg.

Die *Verbindung F. 150—155°* (aus dem Chloroformextrakt) ist nach der Formel $C_{20}H_{22}O_7$ zusammengesetzt. Farblose Nadeln (aus A.). — Durch Erwärmen mit konz. H_2SO_4 auf 50° wird A. abgespalten u. eine *Verbindung* $C_{18}H_{16}O_6$, F. 275°, gebildet. Rechtwinkelige Plättchen. Wl. in Aceton u. Eg., swl. in A., Ä., Bzl., $CHCl_3$, ll. in kaustischen oder kohlensauren Alkalien. — Durch Acetylieren auf übliche Weise giebt die Verb. $C_{20}H_{22}O_7$ leicht ein *Diacetylderivat*, $C_{24}H_{26}O_9$, F. 183°. Das Spaltungsprod. $C_{18}H_{16}O_6$ giebt ebenfalls ein *Diacetylderivat*, $C_{22}H_{20}O_8$, F. 177—178°. — Durch Einw. von Jodmethyl u. geringer Mengen KOH auf die Verb. $C_{20}H_{22}O_7$ entsteht eine *Verbindung F. 141°*, die ein Dimethylderivat der Verb. $C_{18}H_{16}O_6$ zu sein scheint. Nach dem Ergebnis der Analysen der Verb. F. 150—155° u. ihrer Derivate sind andere Formelreihen nicht ganz ausgeschlossen, da die Molekulargewichte nicht in befriedigender Weise bestimmt werden konnten. (Amer. Chem. J. **25**. 390—413. 19/5. 1901. [Okt. 1900.] Laboratory of General Chemistry. University of Michigan.)

ALEXANDER.

A. Tschirch und **J. Klaveness**, *Über die Ugandaaloë.* Ugandaaloë ist im vorigen Jahre auf den Londoner Markt gebracht worden, bildet gelbbraune, eigentümlich riechende Stücke u. gehört zum Capaloëtypus. Sie ist von NAYLOR u. BRYANT sowie EVANS (Pharmaceutical Journal **1899**. 1/4. u. **1900**. 24/11.) schon untersucht worden. Die von den Vff. in ähnlicher Weise wie bei anderen Aloësorten (vergl. TSCHIRCH u. KLAVENESS, Arch. der Pharm. **239**. 231; C. **1901**. I. 1318) ermittelten Bestandteile sind folgende:

1. *Ätherisches Öl* (durch Dest. der Aloë mit 1%ig. Kaliumcarbonatlsg. gewonnen, sehr wenig), riecht rosen- oder melissenartig u. erstarrt in der Kälte. — 2. *Ugandaaloin* (Ausbeute 5—6%; wurde am besten nach dem Verf. von LÉGER, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 792; C. **1900**. II. 1082 mittels CH_3OH und Chlf. isoliert), $C_{16}H_{11}(OH)_2(OCH_3)O_4$, krystallisiert in doppelbrechenden, gelben Prismen aus A. mit $1H_2O$ u. ist identisch mit *Capaloin*. Zum Vergleich wurde letzteres aus Capaloë dargestellt. Eigenschaften: Gelbe Nadeln aus A., F. 138—139°, ll. in W., A., Aceton, Eg., verd. Alkalien u. NH_3, Mineralsäuren, unl. in Ä., Chlf., Bzl., PAe. Giebt weder

die KLUNG'sche Halogenid-, noch Cyanrk. Beim Sättigen einer wss. Capaloinlsg. mit Borax tritt nach ca. 20 Minuten intensiv grüne Fluorescenz auf (SCHOUTETEN'sche Rk.; Nataloin giebt dieselbe nicht). Eine Lsg. von Capaloin in Natronlauge wird mit einem Krystall von Ammoniumpersulfat orange. — *Dibenzoylugandaaloin*, $C_{16}H_{14}(C_6H_5CO)_2O_7$, hellgelbes Pulver, F. 107—108°. Ugandaaloin giebt mit Cl und Br krystallinische Verbb., mit alkoh. HCl ein schwarzes Pulver (verwandt mit Alonigrin?) u. wird durch HNO_3 zu Chrysamin-, Pikrin- u. Oxalsäure oxydiert. — 3. *Ugandaaloëharz* besteht aus *Ugandaaloresinotannol-p-cumarsäureester*, $C_6H_4(OH)\cdot CH:CHCOOC_{22}H_{21}O_7$, welcher entweder identisch oder nahe verwandt mit dem entsprechenden Ester der Natalaloë (vgl. TSCHIRCH, KLAVENESS, l. c.) ist. — 4. *Emodin* wird aus den wss. sauren Fällungsflüssigkeiten der Reinharzdarst. (welche kein Aloinrot, wie die Natalaloë, geben) durch Eindampfen u. Ausschütteln mit Ä. gewonnen. Beträchtliche Mengen erhält man ferner durch Lösen von Ugandaaloë in gleichen Teilen Aceton, Fällen des Harzes mit Ä. u. Krystallisierenlassen des konz. Filtrats. (Arch. der Pharm. **239**. 241—49. 25/5. [12/3.] Bern. Pharm. Univ.-Inst.) v. SODEN.

L. Laband, *Zur Verbreiterung des Zinks im Pflanzenreiche.* Vf. giebt eine Zusammenstellung der diesbezüglichen Litteratur. Vf. selbst hat einige auf dem stark zinkhaltigen Boden von Scharley O/S. in der Nähe von Galmeigruben gewachsene Pflanzen auf Zink untersucht, die sorgfältig gereinigten, bei 100° getrockneten Pflanzen nach HALENKE mit konz. Schwefelsäure und HgO zerstört und in 100 g der getrockneten Pflanzen 0,252 g ZnO = 0,2021 g Zn gefunden. In einer zweiten Probe wurden durch Elektrolyse 0,2018°/₀ Zn gefunden. (Z. Unters. Nahr.-Genußm. **4**. 489—92. 1/6. Lab. für angewandte Chemie der Kgl. Univ. München.) WOY.

P. Tailleur, *Ein die Keimperiode der Buche charakterisierendes Glucosid.* Die Beobachtung, daſs der hypokotyle Stamm der Buche im Keimstadium beim Zerquetschen deutlichen Geruch nach Wintergrünöl verbreitet, führte auf die Vermutung, daſs auch hier, wie es vielfach bei anderen Pflanzen festgestellt worden ist, ein Glucosid und ein Ferment vorhanden sind. Es gelang Vf., durch geeignete Behandlung der jungen Pflänzchen beide Körper voneinander zu trennen, durch Zusammenbringen der beiden Fll. den charakteristischen Geruch willkürlich zu erzeugen und sowohl die Ggw. von Glucose nach Einw. des Ferments als auch die von Salicylsäure in den jungen Pflänzchen nachzuweisen. Das Glucosid, das wahrscheinlich mit dem von Gaultheria procumbens identisch ist, ist nur in der hypokotylen Axe u. in geringer Menge im oberen Wurzelende enthalten, findet sich weder im Samen, noch in irgend welchen Teilen der älteren Pflanze, ist demnach charakteristisch für die Keimperiode der Buche und scheint in Beziehung zu dem Stoffumsatz während des Keimens zu stehen. (C. r. l'Acad. des sciences **132**. 1235—37. [20/5.*].) MACH.

Leo Wachholz, *Untersuchungen über Häminkrystalle.* Häminkrystalle lassen sich mittels aller starken Mineralsäuren u. organ. SS. gewinnen, wenn dieselben zu diesem Zwecke mit A. (90—95°/₀) vermischt angewandt werden. Zur Häminrk., die an gewöhnlichem oder mit einer Delle versehenem Objektglas oder im Uhrglas vorgenommen wird, eignet sich am besten eine Mischung von 90—95°/₀ig. A. u. konz. H_2SO_4 im Verhältnis von 1:10000, oder von A. und Milchsäure, bezw. Eisessig in gleichen Teilen. Das Erwärmen muſs vorsichtig geschehen. — Das Hämoglobin eines Blutes, welches überhohen (über 200°) Temperaturen ausgesetzt war, wird zu einem noch unbekannten Derivat verändert. Dasselbe l. sich in k. u. noch schneller h. konz. HCl oder in „Ameisensäureanhydrid" (wohl wasserfreie Ameisensäure gemeint, PR.) zu einer braunroten Fl., die selbst in stärkerer Konzentration außer vollständiger Lichtabsorption mit Ausnahme von Rot u. Gelb, das Absorptionsband

des Hämatins in saurer Lsg. nicht liefert. Mit W. verd. ändert diese Lsg. ihr Verh. nicht, durch Kalilauge entsteht ein Nd. Derselbe l. sich leicht in konz. H_2SO_4 zu saurem Hämatoporphyrin, giebt aber mittels „Ameisensäureanhydrid“ u. A. bei Zusatz von NaCl keine Häminkrystalle.

Fauliges Blut, welches mit dem Spektroskop untersucht, sich als hämochromogenhaltig erweist, aber mit Eg. behandelt das Hämatinspektrum liefert, kann trotzdem zur Häminrk. ungeeignet sein. Vielleicht sind es irgend welche Nebenprodd. der Fäulnis, die die Häminrk. stören, bezw. unmöglich machen. Aus einem von CO-Vergiftung herrührenden Blute, das 2 Jahre, allerdings mit Borax konserviert, aufbewahrt, trotzdem aber in Fäulnis übergegangen war, u. kein CO-Hb, wohl aber CO-Hämochromogen enthielt, konnten mittels NaCl u. Eg., bezw. Eg-A. Häminkrystalle gewonnen werden. Dieses positive Resultat erklärt Vf. damit, dafs das Blut unter gehindertem Luftzutritt der Fäulnis unterlag, aufserdem mit konservierender Boraxlösung vermischt war. Vielleicht übte auch die Ggw. von CO einen günstigen Einflufs aus.

Verunreinigungen des Blutes mit Eisenrost, Sublimat, Tierkohle, ZnO, Thonerde, Formaldehyd, Teerfarbstoffen störten die Häminrk. nicht; besonders gilt dies für die Eisenverbb. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen **21**. 226—39. Krakau. Gerichtl.-med. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Otto Zimmermann, *Über künstlich beim Menschen erzeugte Glykokollverarmung des Organismus und die Abhängigkeit des Glykokollgehaltes von der Gallensekretion.* Durch völliges Ableiten der Galle nach aufsen gelingt es, einen Organismus herzustellen, in welchem eingeführte Benzoësäure als solche wieder ausgeschieden wird. Diese Thatsache liefert den Beweis, dafs wir in der Galle, resp. Leber, als gallenbereitendem Organe, die einzige Glykokollquelle des Organismus haben. (Centr.-Bl. f. inn. Med. **22**. 528—33. 1/6. Berlin.) PROSKAUER.

Joseph Nerking, *Quantitative Bestimmungen über das Verhältnis des mit siedendem W. extrahierbaren Glykogens zum Gesamtglykogen der Organe.* Im Anschlufs an seine frühere Arbeit (PFLÜGER's Arch. **81**. 636; C. **1900**. II. 291) untersucht Vf., wieviel von dem gesamten in den Muskeln enthaltenen Glykogen durch W. extrahierbar ist und wieviel davon erst durch Aufschliefsung mit Kalilauge erhalten werden kann, also als Glykogeneiweifsverbindung zugegen ist. Er findet nun, dafs von dem Gesamtglykogen des Kalbfleisches ca. 67—72,5 % in wasserlöslicher und 33—27,5 % in gebundener Form vorhanden sind. Von dem Gesamtglykogen des Hammelherzens befinden sich ca. 83,5 % in freiem und 16,5 % in gebundenem Zustand. (PFLÜGER's Arch. **85**. 313—19. 20/5. Bonn. Physiol. Inst. d. Univ.). BURIAN.

Joseph Nerking, *Über die elementare Zus. und das Invertierungsvermögen des Glykogens.* Reinstes durch wiederholtes Umfällen der essigsauren Lsg. mit A. aschefrei und fast N-frei erhaltenes, ohne Erwärmen mit Alkali dargestelltes Glykogen hat weder, wie einige Autoren wollen, die Zus. $6(C_6H_{10}O_5)\cdot H_2O$, noch auch, wie SABANEJEW annimmt, die Formel $10(C_6H_{10}O_5)\cdot H_2O$, sondern entsprechend der Angabe von KEKULÉ die Zus: $(C_6H_{10}O_5)_n$ ohne Konstitutionsw.

Die Invertierung des Glykogens geht am vollständigsten vor sich bei Verwendung von 2—2,2 %iger HCl und bei 3—5 stündigem Sieden. Es werden dann ca. 97 % des ersteren in Traubenzucker übergeführt. Durch eine der 2,2 %igen HCl äquivalente Citronensäure wird das Glykogen nicht invertiert. (PFLÜGER's Arch. **85**. 320—29. 20/5. Bonn. Physiol. Inst. d. Univ.). BURIAN.

Joseph Nerking, *Über Fetteiweifsverbindungen.* Bekanntlich lassen sich getrocknete und gepulverte Organe nicht ohne weiteres, sondern erst nach voraus-

gehender künstlicher Verdauung mit Pepsin-HCl vollständig durch Ä.-Extraktion entfetten. Die Wirkung der peptischen Verdauung kann hier nun entweder in einer mechanischen Aufschliefsung von okkludiertem Fett oder aber in einer chemischen Zerlegung von Fett-Eiweifsverbb. bestehen. Zur Entscheidung dieser Alternative untersuchte Vf., ob auch homogene tierische Fll. bei der Verdauungsmethode mehr Fett geben, als bei direkter Ä.-Extraktion; ist dies der Fall, dann erscheint eine rein mechanische Wirkung der Verdauung ausgeschlossen. Thatsächlich liefert mit Pepsin-HCl verdautes Pferdeblutserum mehr Ä.-Extrakt (ca. 0,25 %) als frisches oder blofs mit HCl digeriertes Serum (0,18—0,20 %), so dafs hier Fett aus einer Verbindung abgespalten zu werden scheint. Dagegen ist bei Magermilch zwischen den direkt und den nach Verdauung erhaltenen Werten kein Unterschied vorhanden.

Vf. untersuchte nun noch bei einer Reihe reiner Eiweifsstoffe, ob die zuerst mit Ä. erschöpften Substanzen nach Digestion mit Pepsin-HCl wiederum Ä.-Extrakt liefern. Es fand sich, dafs nach vollständiger Erschöpfung mit Ä. Paraglobulin noch ca. 1,45 %, Muskel-Stromasubstanz ca. 3,5 %, Submaxillarismucin ca. 3 % und Kleber ca. 10,5 % Fett enthält, welches erst nach vorheriger Verdauung extrahierbar ist. Hingegen werden Serumalbumin, Muskulin, Myosin, Myoglobulin, Caseïn, Laktalbumin, Ovalbumin, Ovomucoid, die Eiweifsstoffe aus Hafer, Erbsen, Linsen und Bohnen und Maisfibrin schon durch direkte Ä.-Extraktion von ihrem Fett vollständig befreit. Er scheint also gewisse Eiweifsstoffe zu geben, die Fett chemisch gebunden enthalten, und zwar sind dies gerade jene, die auch eine Kohlehydratgruppe besitzen. (Pflüger's Arch. **85**. 330—44. 20/5. Bonn. Physiol. Inst. d. Univ.).

Burian.

W. Camerer jun., *Über die chemische Zus. des Schweifses.* Die im Licht-, Heifsluft- und Dampfbad von einem gesunden jungen Mann produzierten Schweifse enthielten zwar wechselnde Mengen von Trockensubstanz, die Zus. der letzteren aber war ziemlich konstant. Sie hatte im Mittel ca. 10 % N und 58 % Asche. Der Gesamt-N bestand zu 34 % aus Harnstoff-N, zu 7,5 % aus Ammoniak-N, der Rest aus dem N anderer bisher (bis auf Spuren von Eiweifs und Harnsäure) noch nicht ermittelter Substanzen. (Z. Biolog. **41**. 271—74. Stuttgart). Burian.

G. v. Bunge, *Der wachsende Zuckerkonsum und seine Gefahren* Vf. weist darauf hin, dafs bei Ersatz der kohlehydratreichen Vegetabilien durch reinen Rohrzucker in der Nahrung leicht ein Mangel an Kalk und Eisen eintreten könne, der besonders für den noch wachsenden Organismus bedenklich sei. Zur Begründung seiner Behauptung führt Vf. den Kalk- und Eisengehalt verschiedener Nahrungsstoffe an; von diesen Zahlen sind die folgenden neu:

Auf 100 g Trockensubstanz kommen (in Milligrammen):

	Honig	Birnen	Datteln	Pflaumen	Feigen
CaO	6,7	95,0	108,0	166,0	400,0
Fe	1,2	2,0	2,1	2,8	4,0.

Vom Honig wurde eine vollständige Aschenanalyse ausgeführt: 100 Teile der anorganischen Stoffe im Honig enthalten:

K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	P_2O_5	Cl	SiO_2
80,05	Spur	0,66	3,79	0,71	0,17	9,30	4,90	1,52.

Der Honig besitzt demnach wegen seines niedrigen Ca- und Fe-Gehaltes als Ersatzmittel des Zuckers geringere Vorzüge als die süfsen Früchte (bes. Feigen). (Z. Biolog. **41**. 155—166. Basel). Burian.

Erwin Voit, *Die Gröfse des Eiweifszerfalles im Hunger.* Vf. bespricht an der Hand zahlreicher älterer Unterss. die Bedingungen, welche die Gröfse des Eiweifs-

zerfalles beim hungernden Tiere beeinflussen. Derselbe hängt vor allem ab von den das Ausmaſs der Gesamtzers. bestimmenden Momenten, daneben aber auch von der Körperbeschaffenheit, d. h. von dem Verhältnis des Eiweiſses zum Fett im Organismus. (Z. Biolog. **41.** 167—95. München. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) BURIAN.

Max Bleibtreu, *Fettmast und respiratorischer Quotient.* Der Verfasser berichtet ausführlich über die früher (PFLÜGER's Arch. **56.** 464) vorläufig mitgeteilten Experimente. Durch (in einem besonderen App. angestellte) Respirationsverss. an mit Roggenmehl gemästeten Gänsen wird gezeigt, daſs bei der Fettbildung aus Kohlehydraten, wie theoretisch zu erwarten war, der respiratorische Quotient $\frac{CO_2}{O_2}$ durch Wachsen des Zählers ohne Abnahme des Nenners beträchtlich ansteigt. Dies beweist, daſs der bei der Fettbildung aus Kohlehydraten freiwerdende O_2 nicht, wie LIEBIG glaubte, respiratorischen O_2 zu ersparen, zu ersetzen vermag, sondern daſs er durch partielle Oxydation des Kohlehydrats überschüssige CO_2, „atypische CO_2", liefert. Bezüglich der Details und der theoretischen Überlegungen muſs auf das Original verwiesen werden. (PFLÜGER's Arch. **85.** 345—400. 20/5. Bonn. Physiol. Inst. d. Univ.) BURIAN.

Ernst Weinland, *Zur Magenverdauung der Haifische.* Der reine Magensaft von Haifischen reagiert gewöhnlich sauer. Der Säuregrad schwankt zwischen 8,0 und 45,5 ccm Normalsäure in 100 ccm Saft. Die überwiegende Menge der S. ist aber nach den Analysen des Vf.'s nicht als HCl anzusehen; da auch H_2SO_4 (und H_3PO_4) nur in geringen Mengen vorhanden sind, so muſs die Acidität hauptsächlich durch die Anwesenheit einer organischen S. bedingt sein. Der Saft enthält ein proteolytisches Enzym, das nicht nur (schneller) in saurer, sondern auch (langsamer) in alkal. Lsg. wirksam, also mit Pepsin nicht ganz identisch ist. Ferner ist sowohl im Extrakt der Magenschleimhaut, als auch im (filtrierten) Mageninhalt von Raja ein diastatisches Ferment nachweisbar, wofern im Magen alkalische Rk. herrscht. (Z. Biolog. **41.** 275—94. Neapel. Physiol. Abteil. d. zoolog. Station.) BURIAN.

Albert Spiegler, *Über den Stoffwechsel bei Wasserentziehung.* Wasserentziehung bewirkt bekanntlich bei den verschiedenen Tieren eine Steigerung des Eiweiſszerfalls, welche noch in die Nachperiode hinübergreift. Doch tritt zu Anfang gewöhnlich eine Herabsetzung der N-Ausscheidung ein; bei kurzdauernden (eintägigen) Durstverss. ist, wie Vf. zeigt, diese Herabsetzung die Regel. Die N-Verminderung ist nach dem Vf. eine Folge der durch den Wassermangel verlangsamten Resorption. Mit der Rückkehr zur normalen Wasseraufnahme werden dann die im Darm verbliebenen unresorbierten Reste nachträglich resorbiert, so daſs gerade in der Nachperiode die N-Steigerung am gröſsten ist. — Während bei ausgewachsenen Tieren nach STRAUB (Z. Biolog. **38.** 537; C. **99.** II. 1003) im Durste die Fettzersetzung nicht gesteigert ist, soll dies bei noch wachsenden Tieren nach dem Vf. der Fall sein. (Z. Biolog. **41.** 239—70. Wien. Lab. f. medizin. Chemie.) BURIAN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Rubner und **Schmidtmann**, *Einwirkung der Kaliindustrieabwässer auf die Flüsse.* Vff. äuſsern in einem im Auszug wiedergegebenen Gutachten ihre Bedenken gegen die der Gewerkschaft Carlsfund erteilte Konzession zur Errichtung einer Kalifabrik, nach welcher die Endlaugen von 125 Tonnen täglicher Verarbeitung unter gewissen Bedingungen in die Innerste geleitet werden dürfen. In Rücksicht darauf, daſs diese Konzessionierung von grundsätzlicher Bedeutung für weitere Fabrikanlagen

sein dürfte, weisen Vff. zunächst darauf hin, dafs in den nächsten Jahren eine Ausdehnung der Kaliindustrie im grofsen Stile zu erwarten steht, die nicht nur das Flufsgebiet der Elbe, sondern ebenso das der Weser betreffen wird, u. kennzeichnen sodann die weitgehenden Schädigungen, welche durch ein Ansteigen der Härte des zur Ableitung benutzten Flufswassers auf 30°, wie es in der Konzession als maximal zulässig bezeichnet wurde, herbeigeführt werden würden. Infolge des hohen Mg- u. Cl-Gehaltes der Endlaugen ist die Verwendung des Flufswassers als Trinkwasser u. für gewerbliche Zwecke so gut wie ausgeschlossen, und aufserdem ist auch eine für die Landwirtschaft sehr bedenkliche Verschlechterung des Grundwassers im Flufsgebiet zu erwarten. Auf Grund der ausführlich gegebenen, hierauf bezüglichen Darlegungen gelangen Vff. zu dem Schlufs, dafs die zur Erlaubnis der Einleitung der Endlaugen gestellte Bedingung, die Grenze von 30° Härte im Flufswasser nicht zu überschreiten, selbst wenn sie streng eingehalten wird, zu mannigfachen Interessenkämpfen zwischen den Kaliwerken und den bisherigen Nutzniefsern des Flufswassers nicht nur wegen des Härtegrades, sondern wegen der Salzführung überhaupt, Veranlassung geben wird, dafs eine weitere Konzessionierung auf den in Aussicht genommenen Grundlagen nicht zu befürworten ist, u. dafs die Konzessionsbedingungen voraussichtlich in einer die Allgemeinheit besser wahrenden Weise werden umgestaltet werden müssen, wobei vor allem die gesamte Salzführung zu normieren gesucht werden mufs. Die Opfer, welche den Stadtverwaltungen u. anderen Industrien zur Reinigung und Unschädlichmachung ihrer Abwässer im Interesse der Reinhaltung der Flüsse auferlegt worden sind, lassen es unbillig erscheinen, dafs die Flufsläufe für eine einzelne Industrie unter Hintansetzung aller anderen zur freien Benutzung stehen. Die Kalifabriken müssen daher für eine anderweitige Beseitigung ihrer Abwässer sorgen. Höchtsens kann der Unterlauf wasserreicher Ströme für eine Einleitung der Abwässer in Betracht kommen, wenn keine sanitären oder andere öffentlichen Interessen dadurch verletzt werden. Über den Ort der Einleitung mufs im gegebenen Falle nach Gesamtmasse und Beschaffenheit der Endlaugen und nach der Wasserhaltung des Vorfluthers Entscheidung getroffen werden, auch mufs, je nach den örtlichen Verhältnissen, darauf Bedacht genommen werden, ob Kanäle, die für Zuleitung der Abwässer nach der geeigneten Vorflutstelle anzulegen sind, offen oder mit Rücksicht auf das Grundwasser geschlossen zu gestalten sind. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1901**. 427—44. Mai.) MACH.

Nietner, Thiesing u. Baier, *Bericht über weitere seitens der staatlichen sachverständigen Kommission an der Versuchskläranlage für städtische Abwässer auf der Pumpstation Charlottenburg angestellte Versuche.* (Vgl. Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen **19**. Suppl. 136; C. **1900**. II. 204.) Die Verss. bezogen sich wiederum in erster Linie auf die Prüfung verschiedener Materialien, welche bezüglich ihrer Brauchbarkeit als Filtermaterial bisher noch nicht ausprobiert waren, ferner auf die Mitwirkung der Luft beim Nitrifikationsvorgang u. auf die Rolle, die das Vorfaulen der Schmutzwasser auf die Einw. des Koks ausübt.

Gaskoks von 3—8 mm Korngröfse erwies sich nach den von BAIER angestellten Verss. als weniger geeignet für die Reinigung von Charlottenburger Abwasser, als der früher benutzte Hüttenkoks. Ein Einflufs von künstlicher Luftzufuhr auf die beschleunigte Regenerierung dieses Filtermaterials oder Verbesserung des Reinigungseffektes liefs sich nicht feststellen. Das Stehenlassen von Rohabwässern (Vorfaulen vor der Behandlung mit Koks) übte, wie dies auch schon früher gefunden war, keinen nachweisbaren Einflufs auf das Endergebnis der Reinigung aus.

Die Verss. mit Holzkohle von 5—10 cm und 3—8 mm Körnung, die THIESING ausführte, ergaben, dafs weder das grobkörnige Material, noch das feinkörnige, selbst bei künstlicher Luftzufuhr, für die Abwässerreinigung im beschriebenen Sinne sich

eignet. Das gleiche nicht befriedigende Ergebnis wurde erzielt, als das Kanalwasser in vorgefaultem Zustande zur Verwendung gelangte.

Ein dritter Vers. wurde von NIETNER mit sogen. Steinkohlenschlacke ausgeführt. Dieses Material steht entschieden als Füllung für die Oxydationskörper hinter dem Koks zurück. Die oberen Schichten desselben ergaben stets ein besseres Filtrat als die unteren. Die in den Ruhepausen in den einzelnen Schichten des Oxydationskörpers gebildeten Nitrifikationsprodd. unterlagen selbst bei intensivster Luftzufuhr hinsichtlich ihrer Menge großen Schwankungen. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen **21**. Suppl. 234—51. Berlin.) PROSKAUER.

Th. Dietrich, C. Schulze u. F. Gössel, *Chemische und bakteriologische Untersuchung über die Wirkung eines Versuchskoksfilters auf das Spülwasser der städtischen Kläranlage zu Marburg a. d. L.* Die hier durch Koksbetten zur Reinigung gelangenden Abwässer waren mittels der RIENSCH'schen Rechen- und Stauungsvorrichtungen von ihren Schwimm- und Sinkstoffen möglichst befreit worden. Als Eigentümlichkeiten der Oxydationsbetten wird hervorgehoben, daß diese nicht wie die in Carolinenhöhe, Hamburg, Groß-Lichterfelde und an anderen Orten geprüften frei und offen liegen, sondern in gemauerten und bedeckten Räumen untergebracht sind. Es herrschten also während der Versuchsdauer die gleiche Beleuchtung, sowie Lufttemperaturen von geringen Schwankungen.

Nach Vff. wirkte die Stauvorrichtung in der Marburger Kläranlage in zufriedenstellender Weise. Die Koksfilter (Koks von im Mittel 0,03 m Durchmesser) übten in chemischer Beziehung eine „beträchtliche" Wirkung aus; sie entfernten an gel. organ. Substanz (Glühverlust) 16—47% u. verminderten die Oxydierbarkeit ($KMnO_4$-Verbrauch) um 15—64%. Wie auch von anderer Seite wurde von den Vff. ebenfalls konstatiert, daß eine Gleichmäßigkeit und Gesetzmäßigkeit in der Verminderung dieser Substanzen zu vermissen war, was mit der Veränderlichkeit in der Zus. des Abwassers zusammenhängt. Die Zahl der Bakterien erfuhr bereits eine Abnahme durch den Prozeß der Sedimentierung in den Klärbecken; die Koksfilter aber wirkten nach dieser Richtung hin nur noch wenig vermindernd ein. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen **21**. Suppl. 252—61. Marburg. Landw. Vers.-Stat.) PROSK.

Jacobitz, *Über desinfizierende Wandanstriche.* Mit verschiedenen Wandanstrichfarben ausgeführte Verss. zeigten, daß zwischen den einzelnen Farbanstrichen hinsichtlich ihrer desinfizierenden Wirkung erhebliche Unterschiede bestanden. Am kräftigsten zeigte sich dieselbe bei zwei Porzellanemaillefarben u. Ölfarben, es folgten eine Zoncafarbe und zwei andere Porzellanemaillefarbe und schließlich Amphibolin-, Hyperolin- u. Leimfarbe. Will man das Verhältnis der Lebensfähigkeit pathogener Keime auf den verschiedenen Anstrichfarben in Zahlen ausdrücken, so würde es etwa so geschehen: 1 : 2 : 8 : 70(∞), d. h. setzt man die Dauer der Lebensfähigkeit der Bakterien auf den wirksamsten Porzellanemaillefarben, sowie auf den beiden Ölfarben = 1, so beträgt sie auf Zonca- u. der weniger wirksamen Porzellanemaillefarbe gut doppelt, auf einer dritten Farbe letzterer Art etwa 8 mal und auf den übrigen Anstrichen mindestens 70 mal so lange als auf den zuerst genannten, falls man bei letzteren drei überhaupt von einer Wirkung reden kann. Der für die Anstriche gewählte Untergrund war ohne bemerkenswerten Einfluß auf die Wirkung derselben den Bakterien gegenüber.

Die physikalischen Verhältnisse der Anstriche spielen wohl eine gewisse Rolle bei der Abtötung pathogener Bakterien mit; hauptsächlich sind es aber chemische Eigenschaften der Farbanstriche, welche die Wirkung ausüben. Ozon und H_2O_2 können nach den angestellten Verss. hierfür nicht in Betracht kommen, vielmehr ist die Ursache der desinfizierenden Wirkung in dem bei den wirksamen Proben ange-

wandten Bindemittel, dem Leinöl, zu suchen. Es müssen demnach gasförmige Körper sein, die desinfizierend wirken. In der That liefert das gekochte Leinöl erheblich stärker wirkende, derartige flüchtige Substanzen, als das Ozon bildende Terpentinöl, welches ebenfalls als Bindemittel dient; denn ein direkter Vers. bewies, dafs die von dem Leinöl entwickelten gasförmigen chem. Verbb. eine deutlich stärkere, das Bakterienwachstum hemmende u. vernichtende Kraft, als das Ozon, besitzen. Hierzu gehören aufser CO_2, flüchtige Fettsäuren namentlich Aldehyde (Formaldehyd, Akroleïn und Acetaldehyd).

Ein endgültiges Urteil, wie lange die desinfizierende Kraft der leinölhaltigen Farbanstriche vorhält, kann Vf. vorläufig noch nicht geben, doch geht aus den bisherigen Verss. hervor, dafs dieselbe, wenn auch schwächer, noch nach $5^1/_2$ und 10 Wochen nachzuweisen war. Die desinfizierenden Anstrichfarben bedeuten also immerhin einen wesentlichen Fortschritt in der Krankenhaus- und Wohnungshygiene und können als ein neues Hilfsmittel in der Bekämpfung der Infektionskrankheiten angesehen werden. (Z. Hyg. 37. 70—114. 23/5. Halle a. S. Hyg. Inst.) Proskauer.

Adolf Beythien, *Sitogen.* Das nach Angabe der Verfertiger ausschliefslich aus chlorophyllfreien Pflanzen gewonnene Prod. verbindet mit einer dem Fleischextrakt in Farbe und Konsistenz ähnlichen äufseren Beschaffenheit angenehmen Bratengeruch und Geschmack und wird für die verschiedensten Küchenzwecke als Ersatz von Liebig's Fleischextrakt angepriesen. Die mikroskopische Prüfung ergab die völlige Abwesenheit irgend welcher geformten Elemente, insbesondere von Muskelfasern, so dafs es sich also nur um einen eingedickten Auszug handeln konnte. Fleischbasen konnten nicht abgeschieden werden, so dafs Sitogen in der That ein reines Pflanzenpräparat ist, höchstwahrscheinlich ist es ein mit Kochsalz versetztes Erzeugnis aus Hefe.

Sitogen enthält 29,02% W., 0,38% in W. Unl. 21,25% Mineralstoffe, 5,56% P_2O_5, 5,19% Chlor, 7,01% Gesamtstickstoff, davon 0,43% mit MgO abtrennbar 0,52% NH_3, 1,38% Stickstoff in der Zinksulfatfällung = 8,63% Albumosen, 5,15% Stickstoff in der Phosphormolybdänsäurefällung = 32,19% Peptone und Pflanzenbasen. Ferner enthält es 3,38% Gesamtsäure als Milchsäure, 0,16% flüchtige S. als Essigsäure, 0,74% Ätherextrakt. Wird das gesamte Chlor als NaCl berechnet, so enthält die Reinasche 40,33% NaCl, die kochsalzfreie Asche 43,86% P_2O_5, 25,34% Na_2O, 19,79% K_2O, 1,41% CaO, 4,50% MgO, 1,31% Fe_2O_3 + Al_2O_3, 3,59% SO_3, 0,20% SiO_2.

Bei aller Anerkennung der guten äufseren Beschaffenheit, des angenehmen Geschmacks und des verhältnismäfsig billigen Preises des Sitogens erscheint es nicht angängig, wie in der beigelegten Empfehlungsanalyse geschehen ist, aus der zufälligen Übereinstimmung von organischer Substanz, Mineralstoffen und Gesamtstickstoff den Schlufs zu ziehen, dafs Sitogen und Liebig's Fleischextrakt eine gleiche Wirkung äufsern werden, da letzterer aus Fleischbasen, Sitogen aber hauptsächlich aus Albumosen, Peptonen und Pflanzenbasen zusammengesetzt ist. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. 4. 446—48. 15/5. [Dez. 1900.] Chem. Untersuchungsamt der Stadt Dresden.) Woy.

G. W. Chlopin, *Die patentierten Hafergrützen, ihre chemische Zus. und ihr Nährwert.* Vf. hat 13 Sorten patentierter Hafergrützen ausländischen u. russischen Ursprungs, sowie zwei gewöhnliche russische Hafergrützen untersucht. Die Analysen wurden nach den „Vereinbarungen“ ausgeführt und sind in einer Tabelle niedergelegt. Die Asche von 3 Hafergrützen hatte die in den Tabellen auf folgender Seite angegebene Zus.

Aus sechs Stoffwechselverss. an Menschen schliefst Vf., dafs Haferbrei im allgemeinen einen bedeutend gröfseren Nährwert hat als Brei aus anderen Grützen,

dafs aber Milch-Haferbrei beträchtlich schlechter ausgenutzt werden als amerikanisches Weifsbrot und Grahambrot mit Milch. In dieser Beziehung haben Milchhaferspeisen keinen Vorzug vor der aus Brot und Milch bestehenden Kost. Wenn man aber nicht nur die Ausnutzung, sondern auch den Kalorienwert der Hafergrützen in Betracht zieht, haben sie einen beträchtlichen Vorzug an Spannkraft vor dem Brot mit Milch und vor den aus anderen Cerealiengrützen hergestellten Milchspeisen. Es können bei sonstigen gleichen Bedingungen 100 g Hafergrütze „Champion" im Organismus

	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CaO	MgO	K_2O
Russische gewöhnliche . . .	1,23	Spuren	3,97	10,33	32,71
Herkulo	3,11	„	3,42	11,54	22,88
Mother's Oat-Meal	2,98	0,01	3,67	10,98	24,97

	Na_2O	P_2O_5	SO_3	SiO_2	Cl
Russische gewöhnliche . . .	1,95	46,54	0,88	2,23	0,10
Herkulo	3,58	50,95	1,42	2,82	0,25
Mother's Oat-Meal	2,50	50,99	1,28	2,38	0,20

88 kg-Kalorien Wärme mehr entwickeln, als 100 g Weifsbrot, und aus diesem Überflufs der Energie wird der Nachteil ergänzt, welchen die schlechtere Ausnutzung der Haferbreie dem Organismus bringen kann. Dasselbe gilt auch für die Gersten- und Weizengrützen, obgleich in geringerem Grade, als für das Brot. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **4.** 481—89. 1/6. Hyg. Inst. der Kgl. Univ. Jurjew.) Woy.

Kintaro Oshima und **B. Tollens**, *Über das Nori aus Japan.* Das *Nori* ist ein aus Meeresalgen (Porphyra laciniata) hergestelltes, zum menschlichen Genufs bestimmtes Präparat, das grünliche, dünne, papierähnliche, fast geschmacklose und in W. unl. Platten bildet. — Die Prüfung auf *Pentosan* und *Methylpentosane* durch Destillation mit Salzsäure fiel positiv aus; aus den Destillaten fällte Phloroglucin 2,15% des Nori an Phloroglucid. Die Oxydation mit Salpetersäure gab 6,73% *Schleimsäure*, sowie *Zuckersäure;* ein mit verd. Salzsäure bei 70° hergestelltes Extrakt gab mit Resorcin eine schön rote Färbung, sowie die für *Fruktose* und andere Ketosen charakteristische Spektralrk. (vgl. S. 55). — Die Hydrolyse des Nori wurde durch 8-stündiges Erhitzen mit 5%iger Schwefelsäure im Wasserbade ausgeführt; die mit Ca-Carbonat entsäuerten und mit A. von Gummi befreiten Filtrate lieferten ein Gemisch von Phenylhydrazonen, aus welchen die Derivate der *i-Galaktose* und *d-Mannose* rein erhalten wurden. Auch etwas *Fukose* scheint vorhanden zu sein, neben Pentosen, sowie Glykosen verschiedener Art. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34.** 1422—24. 8/6. [24/4.] Agrikulturchem. Lab. d. Univ. Göttingen.) Stelzner.

Pharmazeutische Chemie.

M. Hoehnel, *Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der natürlichen Vaseline.* (Vgl. Pharm. Ztg. **46.** 28; C. **1901.** I. 413.) Nach einer kurzen Litteraturübersicht betont Vf., dafs bei der Beurteilung einer Vaseline das Hauptgewicht auf ihre äufseren Eigenschaften gelegt werden mufs, dafs eine gute Vaseline viskos, am Spatel Fäden ziehend u. von guter, starrer Konsistenz sein soll. Demgemäfs ist im allgemeinen eine natürliche Vaseline auch der besten agitierten Paraffinsalbe vorzuziehen. Eine gute Vaseline mufs ferner geruchlos, auch im geschm. Zustande, sein; die Farbe soll frisch, nicht mattgelb im starren Zustande sein, und beim Schmelzen

Art der Vaseline	E. Grade	Farbe	Entfärbung der $KMnO_4$-Lsg. 1 : 1000	Viskosität nach Engler. W. von 20° = 1 bei 60°	Viskosität nach Engler. W. von 20° = 1 bei 75°	Verhältniszahl der Viskosität bei 75 und 60°	Flüchtige KW-stoffe in Prozenten bei 180°	Flüchtige KW-stoffe in Prozenten bei 200°	Jodzahl	Brechungsindex bei 55°
1. Chesebrough, weiß	41,5	weiß	20 Min.	4,056	2,660	1 : 1,52	1,42	4,56	9,30 / 9,35	1,4593
2. Chesebrough, gelb I.	37	gelb	15 „	4,530	3,002	1 : 1,51	4,31	6,75	10,21 / 10,31	1,4663
3. Chesebrough, gelb II.	41	dunkel-gelb	10 „	—	3,003	—	4,49	10,61	—	—
4. P. V. weiß . .	41,5	weiß	50 „	5,321	3,396	1 : 1,56	1,06	3,81	7,08	1,4649
5. P. V. gelb . .	36,5	hellgelb	15 „	5,792	3,623	1 : 1,61	0,51	2,78	8,30 / 8,37	1,4687
6. S. P.	47,6	rötlich-gelb	8 „	6,26	3,81	1 : 1,64	0,47	2,05	8,20 / 8,31	1,4681
7. Pennsylvania .	44,5	gelb	10 „	5,88	3,62	1 : 1,62	0,98	2,83	9,25	1,4685
8. T.	38,2	rötlich-gelb	8 „	6,094	3,755	1 : 1,60	0,51	2,31	8,29 / 8,37	1,4707
9. T.	37,5	gelb	12 „	6,038	3,717	1 : 1,62	0,55	2,04	7,80 / 7,85	1,4701
10. Reichelt . .	41,0	hellgelb	15 „	5,45	3,37	1 : 1,62	1,06	3,33	10,55	—
11. M. I. . . .	47,2	gelb	7 „	3,151	2,302	1 : 1,39	2,61	10,65	7,44 / 7,56	1,4631
12. M. II. . . .	40,5	rötlich-gelb	5 „	3,641	2,623	1 : 1,40	0,67	3,27	9,21 / 9,32	1,4667
13. S. B. [1] . . .	42,0	rötlich-gelb-trübe	5 „	2,47	1,98	1 : 1,25	2,68	8,64	9,60	1,4659
14. H. [1]	40,0	dunkel-gelb	sofort	1,71	1,46	1 : 1,17	5,15	12,68	—	—
15. Gloria, weiß .	47,5	weiß	35 Min.	3,018	2,167	1 : 1,43	3,51	6,90	2,67 / 2,72	1,4623
16. Gloria, blond .	38,6	rötlich-gelb	10 „	3,528	2,458	1 : 1,40	3,21	8,35	4,25 / 4,27	1,4711
17. H.	45	matt-gelb-trübe	6 „	3,207	2,264	1 : 1,41	2,56	8,56	5,26	1,478
18. O.	46,0	matt-gelb-trübe	5 „	3,509	2,321	1 : 1,51	4,37	—	—	1,4786
19. Rh. [1]. . . .	57	gelb-trübe	10 „	2,132	1,698	1 : 1,23	2,47	7,50	7,41	—
20. Russisch. . .	50,8	dunkel-gelb	6 „	4,170	2,792	1 : 1,50	2,60	8,10	7,00 / 7,21	1,4674
21. H. weiß. . .	41	weiß	20 „	1,943	1,604	1 : 1,19	6,57	18,38	0,27	1,4623
22. H. M. weiß .	40,5	weiß	— „	1,755	1,377	1 : 1,29	—	—	—	1,455
23. O. weiß. . .	39	weiß	30 „	1,75	1,41	1 : 1,24	3,55	10,47	0,35	1,4529

[1] Ist nach der Untersuchung eine Ceresinsalbe.

die Vaseline eine völlig klare Lsg. ergeben. — Bei der Unters. der Vaselinen empfiehlt sich, statt des F. den E. zu bestimmen; bei Paraffinsalben ermittelt man zweckmäfsiger den F. Zur Prüfung mit $KMnO_4$ werden gleiche Teile Vaseline u. $KMnO_4$-Lsg. (1 : 1000) im Glasstöpselglase im Wasserbade geschüttelt, wobei gelbe Vaseline erst nach 6 Minuten, weifse erst nach 15 Minuten die $KMnO_4$-Lsg. entfärben soll. Die Tabelle auf S. 52 enthält die Ergebnisse der Unters., die sich auch auf die Bestimmung der Viskosität, der Jodzahl, der flüchtigen KW-stoffe und des Brechungsindex im ZEISS'schen Butterrefraktometer bei 55° u. Natriumlicht erstreckte.

Die Proben 1—14 sind amerikanische, 15—19 deutsche Vaselinen, 21—23 erwiesen sich als deutsche Paraffinsalben. Die vielfach angegebene Schwefelsäureprobe verwirft Vf.; dagegen hält er eine Prüfung auf Ggw. von Schwefelverbb. für nötig. Zu diesem Zweck werden gleiche Volume Vaseline u. ammoniakalische Silberlsg. in einer Glasstöpselflasche im Wasserbade geschüttelt, u. darf keine Braunfärbung der Silberlsg. eintreten. Die geprüften Paraffinsalben enthielten alle kleine Mengen von Schwefel; eine gute Vaseline hält diese Schwefelprobe mindestens eine Stunde. Zum Nachweis kleiner Mengen von Fett in der Vaseline kann einzig und allein die Bestimmung der Verseifungszahl dienen, die sich rasch ausführen läfst. Vaseline hat absolut keine Verseifungszahl. Das einzige Mittel, um Vaselinen u. Ceresinsalben, namentlich gelbe, zu unterscheiden, ist die Bestimmung des Viskositätsgrades. Eine Vaseline, deren Viskosität bei 60° unter 3, bei 75° unter 2 liegt, ist als Ceresinsalbe anzusprechen. Dividiert man den Viskositätsgrad bei 75° in den von 60°, so erhält man konstante, für die einzelnen Vaselinearten charakteristische Verhältniszahlen, die für deutsche Vaselinen 1,4, für russische 1,5, für amerikanische 1,55—1,66 und für Paraffinsalben 1,1—1,2 betragen. Gemische von hochviskoser Vaseline u. Paraffinsalbe liefsen sich allerdings auch durch die Viskositätsbestimmung kaum als Gemische erkennen. Schliefslich weist Vf. noch auf die grofsen Unterschiede in den Jodzahlen der untersuchten Vaselinearten hin, auf Grund deren man wohl auf den amerikanischen oder deutschen Ursprung einer Probe schliefsen kann. Auch durch ihr Lösungsverhältnis in k. 90%ig. A. unterscheiden sich deutsche u. amerikanische Vaselinen, und bestätigt Vf. die diesbezüglichen Angaben von FRESENIUS (Pharm. Centr.-H. **1880**. 13). Die hohe Jodzahl der amerikanischen Vaseline spricht für die Ggw. gröfserer Mengen ungesättigter KW-stoffe in den amerikanischen Petroleumderivaten, die anscheinend zu den leicht flüchtigeren gehören. Über die Ergebnisse der Dest. im Vakuum von amerikanischer Vaseline aus einem Bade von Aluminiumpulver — ein derartiges Bad hat sich für höhere Temperaturen sehr bewährt — hofft Vf. noch nähere Mitteilungen machen zu können. (Pharm. Ztg. **46**. 391—93. 15/5. [April.] Breslau. Pharm. Univ.-Inst.) ROTH.

M. Hoehnel, *Prüfung und Eigenschaften der natürlichen Vaseline.* (Pharm. Post **34**. 281—83. — C. **1901**. I. 413 u. vorst. Ref.) ROTH.

O. Schmatolla, *Der Titer und das spezifische Gewicht der reinen Salzsäure.* Nach Vorschrift des Arzneibuches sollen 5 ccm reine Salzsäure durch 38,5 ccm n. Kalilauge gesättigt werden. Dies ist jedoch eine rein theoretische Zahl, mit der man in der Praxis nicht rechnen kann. Eine solche S. ist überhaupt nicht zu erhalten, es sei denn vielleicht in Platingefäfsen, denn schon nach kurzer Zeit hat sie bei gleicher D. ein geringeres Titer. Verunreinigungen der Säure wirken ganz erheblich auf das Titer ein. So z. B. erforderten 5 ccm einer frisch destillierten, reinen Salzsäure, welche die D. 1,1240 besafs, 38,5 ccm n. Kali, dagegen wurden für 5 ccm einer auf D. 1,1240 eingestellten, rohen Salzsäure nur 37,2 ccm n. Kali gebraucht. Diese Erscheinung ist weniger dem Eisen-, als den Alkalimetallen des Glases zuzuschreiben, mit dem die SS. bei ihrer Aufbewahrung in Berührung sind. Reine, käufliche Salzsäuren von verschiedenen DD. (1,1240—1,1265) zeigten dagegen den Anforderungen

des Arzneibuches entsprechende Titer. Es erscheint angebracht, wenn das Arzneibuch die engbegrenzte D. fallen liefse, dagegen gleichfalls bei einem genau begrenzten Titer von 38,5 ccm n. Kali für 5 ccm S. DD. von 1,124—1,126 verlangen würde. (Apoth.-Ztg. **16**. 349. 16/5.) PROSKAUER.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Chrysolëin* ist ein Fluornatiumpräparat französischer Herkunft. *Lecithin* wird neuerdings von GILBERT & FOURNIER als ein den Appetit anregendes und das Körpergewicht und die Körperkräfte erhöhendes Mittel bei Tuberkulösen und Nervenkranken mit Erfolg angewendet. — *Liquor Thiophosphini* nennt Dr. K. ASCHOFF ein angenehm schmeckendes Ersatzmittel des Sirupus Guajacoli. Der Liquor enthält guajakolsulfosaures Kalium neben Kalkverbb. etc. — *Plantose* ist das von FROMM aus den Prefskuchen von Rapssamen isolierte, geschmacklose, in W. unl., Pflanzeneiweifs. Es besitzt eine gelbe Farbe und enthält 12—13°/₀ N. — *Purgatol* ist der von KNOLL & Co. in Ludwigshafen dargestellte *Diacetylester des Anthrapupurins*, welcher nach EWALD die Eigenschaften eines milden, guten Abführmittels besitzt. Gelbes, kystallinisches, sehr leichtes, geschmackloses Pulver, unl. in W. und verd. SS., l. in verd. Alkalien mit dunkel violettroter Farbe. Die Spaltung des Esters im Darm erfolgt nur sehr langsam; ein Teil des Oxyanthrachinons geht in den Harn über und erteilt demselben eine blutrote Farbe. (Pharm. Ztg. **46**. 394. 15/5.) DÜSTERBEHN.

Edmund Springer, *Antipyrin, seine Salze und Derivate.* Vf. giebt eine zusammenfassende Übersicht über die Darst., Konstitution und Eigenschaften des Antipyrins und seiner Derivate. Von letzteren werden genannt das Anilipyrin (C. **98**. I. 856), Chinopyrin (C. **98**. I. 857), Migränin (C. **95**. I. 970), Antipyrinum tannicum (C. **98**. II. 826), Salipyrin (C. **90**. II. 673), Pyrosal (C. **98**. II. 825), Tussol (C. **95**. II. 798), *Naphtopyrin*, eine Molekularverb. des β-Naphtols mit Antipyrin, Hypnal (C. **92**. II. 585; **93**. I. 400), Tolypyrin (C. **93**. II. 233), Tolysal (C. **93**. II. 233), Jodopyrin (C. **92**. II. 585) und Pyramidon (C. **96**. II. 1029; **97**. II. 528). (Pharm. Ztg. **46**. 430 bis 431. 29/5.) DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Camphersäurephenetidid* (vgl. C. GOLDSCHMIDT: Chem.-Ztg. **25**. 445; C. **1901**. I. 1375). — *Petrox* nennt J. WILBERT ein als Ersatz für Vasogen empfohlenes Gemisch aus 100 Tln. Paraffinöl, 50 Teilen Ölsäure und 25 Teilen alkoh. Ammoniakfl. Vgl. hierzu C. **1901**. I. 415: *Vasolimentum liquidum*. — *Stili spirituosi* nennt UNNA den durch Auflösen von 6 Tln. Natriumstearat in einer Mischung aus 2 Tln. Glycerin und 100 Tln. A. dargestellten, in Stäbchenform, bezw. in Zinntuben gebrachten sog. *festen Spiritus*, den er als zuverlässiges Desinfiziens empfiehlt. (Pharm. Ztg. **46**. 432. 29/5.) DÜSTERBEHN.

C. A. Ewald, *Purgatol, ein neues Abführmittel.* Nach TSCHIRCH sind die aus pflanzlichen Abführmitteln isolierten wirksamen Substanzen Derivate des Anthracens, und zwar meist Oxymethylanthrachinone. KNOLL & Co. haben auf Veranlassung von GOTTLIEB einen Diacetylester des Anthrapurpurins dargestellt, den sie Purgatol nennen. Es ist ein gelbes, krystallin. Pulver, unl. in W. und verd. SS., l. in verd. Alkalien mit dunkelviolettroter Farbe. Das Mittel soll keine Nebenerscheinungen hervorrufen, und sich durch Fehlen des Geschmackes vor anderen Abführmitteln auszeichnen. Ein Teil des im Darme abgespaltenen Oxyanthrachinons geht in den Harn über und färbt diesen blutrot. (Therap. d. Gegenw. **1901**. 200; Chem.-Ztg. **25**. Rep. 151; Apoth.-Ztg. **16**. 349—50. 16/5.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

F. Stolle, *Refraktion wässeriger Kohlehydratlösungen.* Vf. dehnte seine früheren Unterss. über die Refraktion multirotierender Zuckerarten (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1901**. 335; C. **1901**. I. 1214) auch auf Disaccharide aus. Bei Milchzucker erfolgt die Veränderung des Brechungsexponenten nicht in demselben Sinne wie bei den Hexosen, und es tritt trotz Zunahme der D. eine Verminderung des Brechungsexponenten ein, auch das spezifische Brechungsvermögen bleibt für Laktose nicht gleich, sondern zeigt eine der Verminderung des Brechungsexponenten entsprechende Abnahme. Vf. bestimmte ferner die Refraktion nicht multirotierender Zuckerarten, und zwar von Rohrzucker und Raffinose, und berechnete zur Gehaltsbestimmung wss. Kohlehydratlsgg. mit Hilfe der Ermittelung des Brechungsexponenten bei Natriumlicht Tabellen für alle untersuchten Zuckerarten. Diese Art der Bestimmung kommt hauptsächlich dann in Betracht, wenn zur Unters. nur sehr geringe Quantitäten vorliegen, liefert allerdings auch nur dann genaue Resultate, wenn es sich um Lsgg. reiner Zucker handelt, da alle in Lsg. befindlichen Fremdstoffe von Einflufs sind. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1901**. 469—87. Mai.) MACH.

Kintaro Oshima und **B. Tollens**, *Über Spektralreaktionen des Methylfurfurols.* Die Fll., welche man durch Destillieren von Methylpentosanen und Methylpentosen mit Salzsäure der D. 1,06 gewinnt, enthalten *Methylfurfurol*; versetzt man diese Fll. mit dem gleichen Vol. konz. Salzsäure, erwärmt gelinde und untersucht dann spektroskopisch, so bemerkt man nach WIDTSOE und TOLLENS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 143; C. **1900**. I. 405) eine dunkle Bande zwischen Grün u. Blau, neben welcher das Violett zwar verdunkelt ist, aber noch deutlich sichtbar bleibt. — Die Rk. wird empfindlicher und besser sichtbar, wenn man der zu prüfenden Fl. eine Lsg. von *Phloroglucin* in Salzsäure der D. 1,06 hinzufügt; etwa vorhandenes Furfurol fällt innerhalb 5 Min. als dunkle M. aus, und die bei Ggw. von Methylfurfurol gelbrötliche Fl. zeigt dann die obige Spektralrk., wobei die dunkle Bande am Anfange des Blau besonders deutlich hervortritt. — In der roten Fl., welche man durch Erwärmen von *Fruktose* oder fruktoseliefernden Substanzen (*Rohrzucker*, *Raffinose*, *Inulin* etc.) mit Salzsäure und Resorcin erhält, erkennt man mittels des Spektroskops eine freilich ziemlich undeutliche Bande zwischen Grün und Blau. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1425—26. 8/6. [24/4.]. Agrikulturchem. Lab. d. Univ. Göttingen.) STELZNER.

B. Tollens, *Über Blutspektralreaktion bei Gegenwart von Formaldehyd.* Bei der bisher gebräuchlichen spektroskopischen Prüfung einer Fl. auf Blut empfindet man es als Unannehmlichkeit, dafs der Streifen des reduzierten Hämoglobins zwar breiter, jedoch schwächer u. unbestimmter ist, als die beiden Absorptionsstreifen des Hämoglobins. Dieser Übelstand läfst sich durch Zugabe einiger Tropfen 40%iger *Formaldehydlsg.* zu der zu prüfenden Lsg. beseitigen. Der Aldehyd verändert die beiden Oxyhämoglobinstreifen nicht; erwärmt man aber nach Zusatz einiger Tropfen alten gelben Schwefelammoniums gelinde, so erscheint fast genau in der Mitte zwischen den nunmehr allmählich verschwindenden Oxyhämoglobinstreifen ein dritter schwarzer Streifen, der schliefslich allein übrig bleibt. Schüttelt man nach dem Erkalten die Fl. mit Luft, so verschwindet dieser Streifen, u. die beiden Oxyhämoglobinstreifen erscheinen wieder. — Bei Ggw. von *Kohlenoxyd* wirkt der Formaldehyd nicht ein; die beiden Kohlenoxydhämoglobinstreifen bleiben bestehen, wenn man Schwefelammonium + Formaldehyd zufügt und erwärmt. — Ob der in ersterem Fall zu beobachtende Streifen des bei Ggw. von Formaldehyd reduzierten Hämoglobins mit dem Streifen des reduzierten Hämatins oder Hämatochromogens (vgl. L. LEWIN, Spektroskopische

Blutuntersuchung, Dtsch. med. Wchschr. **23.** 216; C. **97.** I. 999) identisch ist, erscheint fraglich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34.** 1426—27. 8/6. [24/4]. Agrikulturchem. Inst. d. Univ. Göttingen.) STELZNER.

H. Langbein, *Zur Heizwertbestimmung.* Auf die Richtigstellung von KROEKER (Z. f. angew. Ch. **14.** 444; C. **1901.** I. 1339) erwidert Vf., daſs er die Korrekturfrage nur deshalb wiederholt besprochen hat, damit sich nicht etwa in Technikerkreisen die Legende bilde, daſs KROEKER zuerst richtige Heizwertzahlen mit der Bombe erhalten habe. Er hofft, daſs sich die richtige Anwendung der Worte „Verbrennungswärme" für die direkt mit der Bombe erhaltene Zahl und „Heizwert" für die direkt für die Praxis verwertbare Zahl immer mehr einbürgern wird.

BUNTE's Ansicht über die Schwefelsäurekorrektur hat Vf. durchaus nicht mit Stillschweigen übergangen (Z. f. angew. Ch. **14.** 517. 21/5. Niederlöſsnitz-Dresden.) WOY.

Otto Schmatolla, *Grundlagen und Indikatoren der Sättigungsanalyse.* Vf. erörtert den Verlauf der Titration einer carbonathaltigen Lauge in Ggw. von Phenolphtaleïn, Methylorange und Rosolsäure, insbesondere den Einfluſs des vorhandenen, bezw. entstehenden Carbonats und Bicarbonats auf den Indikator. Zur Einstellung der Normallaugen und SS. ist nach Ansicht des Vf.'s Phenolphtaleïn der einzig richtige Indikator. Bei seiner Anwendung ist die Lauge zu kochen, jedoch ist mit dem Knochen erst zu beginnen, wenn Farblosigkeit, bezw. die erste, sich etwa 3 Sekunden haltende Rötung eingetreten ist. Die geeignetste Verdünnung für die 3 Indikatoren ist eine Lsg. 1 : 500, von der 1—2 Tropfen zu je 10 ccm Titrierfl. hinzuzusetzen sind. Neben Phenolphtaleïn ist auch noch bei $^{1}/_{50}$ n.-Lsgg. Methylorange der zuverlässigste Indikator; Rosolsäure ist dagegen weniger zu empfehlen. (Pharm. Ztg. **46.** 440—41. 1/6.) DÜSTERBEHN.

W. Herz, *Über quantitative Metallfällungen durch organische Basen.* In Ergänzung seiner früheren Arbeiten (C. **1901.** I. 856) teilt Vf. mit, daſs sich vermittelst *Guanidin* auch *Kupfer*, und vermittelst *Piperidin Magnesium*, *Kupfer* und *Zink* bestimmen lassen.

Quaternäre Ammoniumbasen, z. B. $N(CH_3)_4OH$, fällen diese Metalle gleichfalls quantitativ, jedoch in gelatinöser Form. (Z. anorg. Ch. **27.** 310—11. 27/5. [23/4.] Univ. Breslau.) RUFF.

B. Moreau, *Über die Eigenschaften und die Bestimmung der Alkalipersulfate.* Dargestellt sind bereits eine groſse Reihe von Persulfaten anorganischer und organischer Basen, dagegen noch nicht solche von aromatischen Aminen wie Anilin, Toluidin etc. Das Kaliumsalz löst sich in W. zu 1,8% bei 0°, das Natriumsalz zu 54%, das Ammoniumsalz zu 58% bei 8°. Die Alkalipersulfate wirken oxydierend. Sie machen aus den Haloidsalzen Chlor, Brom und Jod frei und oxydieren Eisenoxydulverbb., Manganate etc. Nach Unterss. von HUGOUNENCQ führen sie Harnsäure in Alantursäure und Harnstoff über und wandeln Bilirubin in Biliverdin um, zersetzen Albuminoide und scheiden aus Hämatin Eisenhydroxyd ab. Guajaktinktur wird bei Ggw. von Alkali durch Ammoniumpersulfat blau gefärbt. In Lsgg. von Kobalt- u. Nickelsalzen entsteht auf Zusatz von Kalilauge und Persulfat bei gewöhnlicher Temperatur ein schwarzer Nd., bezw. eine Schwarzfärbung. Kupferhydroxyd und Eisenhydroxyd werden durch Ammoniumpersulfat unter B. von Doppelsalzen rasch gelöst. α-Naphtol liefert damit in alkal. Lsg. eine dunkelviolette, β-Naphtol eine gelbliche Färbung. In Verb. mit einer durch Schwefelsäure stark angesäuerten Kaliumpermanganatlsg. ist Ammoniumpersulfat ein kräftiges Oxydationsmittel. Läſst man ein solches Gemisch auf Blut einwirken, so wird dieses sehr rasch zers. unter Abscheidung einer hellbraunen M. auf einer farblosen Fl. In trockenem Zustande sind die Per-

sulfate sehr beständig, bei Zutritt von Feuchtigkeit werden sie in Sauerstoff und saure Sulfat zers. In therapeutischer Beziehung wirken sie günstig auf den Stoffwechsel ein, regen den Appetit an, vermehren das Körpergewicht und heben die Kräfte des Kranken, ähnlich wie Arsenite und Vanadate, sind aber weniger toxisch, werden auch als Antiseptica empfohlen. Eine Bestimmung beruht auf der Titration des durch das Salz frei gemachten Jods nach der Gleichung:

$$S_2O_8(NH_4)_2 + 2H_2SO_4 + 2KJ = 2J + 2HSO_4 + 2HSO_4(NH_4).$$

In einem graduierten Cylinder löst man 5 g KJ in 40 ccm W. und 2 ccm Schwefelsäure, füllt auf 50 ccm auf, setzt 0,25 g Persulfat zu, läfst 1—2 Stunden stehen und titriert mit 1/10 n. Thiosulfat. 1 ccm = 0,0135 KSO_4 = 0,0119 $NaSO_4$ = 0,0114 NH_4SO_4. Diese Methode empfiehlt sich für stark saure Lsgg.

Eine zweite Methode gründet sich auf folgende Gleichung:

$$2S_2O_8(NH_4)_2 + As_2O_3 + H_2O = As_2O_5 + 4HSO_4(NH_4).$$

Man löst 2 g KJ und etwa 2 g Natriumdicarbonat in 50 ccm einer 1/10 n. Natriumarsenitlsg. nach Mohr, fügt 0,25 g Persulfat zu, schüttelt, erhitzt bis zum schwachen Sieden, läfst 5 Minuten bei Siedetemperatur stehen, füllt auf 50 ccm und titriert mit 1/10 n. Jodlsg. Berechnung wie oben. (Bull. des Sc. pharmacolog.; Apoth.-Ztg. **16**. 383. 1/6.) Woy.

Otto Schmatolla, *Nachweis von Zinn.* Löst man Zinn in starker, mindestens 25%iger Salzsäure, taucht in diese Lsg. ein Porzellan- oder Glasstäbchen oder noch besser einen engen mit W. angefüllten Reagiercylinder und hält diesen mit der damit befeuchteten Stelle in eine farblose Bunsenflamme, so beobachtet man eine sehr intensive blau-weifse Flamme, die sich an der von der Flamme bespülten Glaswandung entlang schlängelt. Sie hält so lange an, bis die freie Salzsäure verdampft war. Antimon stört diese Rk. nicht, Arsen, wenn es in mehr als einer äquivalenten Menge zugegen ist, verhindert die Flammenfärbung und giebt an den Glasflächen einen dunklen Anflug von Arsen-Zinn. Der unl. zinnhaltige Rückstand giebt, mit konz. Salzsäure ausgekocht, die Flamme sehr deutlich. Schon sehr minimale Mengen Zinn geben diese Rk., wenn man mit möglichst wenig Salzsäure aufnimmt und den Reagiercylinder wiederholt, etwa 4—5 mal, in die Lsg. taucht und in die Flamme hält. Am Platindraht erhält man die Flammenfärbung nicht. (Chem.-Ztg. **25**. 468. 29/5.) Woy.

Curt Elias, *Formalinschwefelsäure als Reagens auf Alkaloide.* Im Anschlufs an die Mitteilungen von F. Wirthle (Chem.-Ztg. **25**. 290; C. **1901**. I. 1018) hat Vf. die Formalinschwefelsäure bei einer Reihe von Alkaloiden geprüft. Aufser Morphin gab auch Codeïn und Apomorphin die violette Farbenrk. Narkotin wurde ebenfalls deutlich violett gefärbt; die Farbe ging dann in Olivgrün und schliefslich in Gelb über. Nicht absolut reines, mit reiner H_2SO_4 sich vorübergehend schwach violett färbendes Papaverin nahm eine weinrote Farbe an, die nach einiger Zeit, vom Rande her gelb werdend, in ein schmutziges Braunrot und dann in ein tiefes Orange überging. Thebain, Narceïn, Chinin, Cinchonin, Arecolin, Physostigmin, Pilocarpin, Coffeïn, Cocain, Brucin, Strychnin, Hyoscin, Atropin und Veratrin gaben nur die gewöhnlichen Rkk. (Pharm. Ztg. **46**. 394 u. 441. 15/5. u. 1/6.) Düsterbehn.

Burghart, *Über Beeinflussung der Ehrlich'schen Diazoreaktion durch Substanzen von starker Affinität zu dem Ehrlich'schen Reagens.* Nicht allein Medikamente aus der Naphtalinreihe vermögen mit dem Ehrlich'schen Reagens eine intensive Rotfärbung hervorzurufen, sondern auch andere oft verordnete Präparate. Opiumtinktur, einem Harn zugesetzt, gab die Rk. besonders schön. Gerbsäurepräparate, auch Decoct. fol. uvae ursi, in grofsen Mengen eingenommen, heben die Rk. auf. Kreosot u. Kreoso-

tal stören die Rk., sobald die Kranken grofse Dosen davon nehmen, sie kehrt aber wieder, sobald das Medikament ausgesetzt wird. Der Grund des Verschwindens der Rk. liegt darin, dafs im Harn aus dem Kreosot herrührende Stoffe auftreten, welche z. T. eine gröfsere Affinität zum Reagens besitzen, als die „EHRLICH'schen Körper". Zu diesen Substanzen gehören die Phenole überhaupt. Vf. betrachtet die Ausscheidung der EHRLICH'schen Diazokörper als den Ausdruck einer Intoxikation, aber man darf weder aus der Ggw. derselben immer auf eine schwere Intoxikation, noch aus ihrem Fehlen auf ihre Geringfügigkeit schliefsen. Um nicht Trugschlüssen ausgesetzt zu sein, mufs man aus den Harnproben die Phenole entfernen, was in manchen Fällen (bei freien Phenolen) so geschieht, dafs man zuerst nur wenige Tropfen NH_3 oder Kalilauge zum Harn zusetzt, schüttelt und dem Gemisch einige Tropfen des Diazoreagens zufügt. Die Entfernung der Phenole kann auch durch die anderen bekannten Verff. geschehen. (Berl. klin. Wchschr. **38**. 276—79. Berlin.) PROSKAUER.

N. Bocarius, *Florence's Krystalle und deren forensische Bedeutung.* Vorläufige Mitteilung. Nach LECCO u. a. werden die FLORENCE'schen Krystalle nicht nur durch die Einw. einer Jodjodkaliumlsg. auf Sperma erzeugt, sondern auch durch die Lsgg. von Jod in anderen Jodiden. Einige Jodide gaben nach Vf. mit menschlichem Sperma auch ohne Jodzusatz, bei genügend gesättigter Lsg., Krystalle. Letztere sind aber nicht allein aus menschlichem, sondern auch aus Tiersperma zu erhalten, und selbst andere Objekte pflanzlichen und tierischen Ursprungs, die mit dem Sperma nichts zu thun haben, liefern Krystalle von der von FLORENCE geschilderten Form. Das Menschensperma ist im Gegensatz zu allen diesen Stoffen sehr empfindlich gegen das FLORENCE'sche Reagens (2,54 g Jod, 1,65 g KJ in 30 g destilliertem W.); man erhält aus dem menschlichen Sperma immer Krystalle, sowohl wenn es in flüssigem, als auch wenn es in trockenem Zustande, frisch oder verfault vorliegt. Nur wenn im Sperma eine „smaragdgrüne oder orange Färbung durch Mikroben entsteht", bleiben sie aus. Die Krystalle erhält man durch verschiedene Jodlsgg. Die FLORENCE'sche Fl. erscheint aber nicht ausschliefslich, nicht blofs hinsichtlich ihres Mischungsverhältnisses, sondern auch des Verhältnisses zu den jodlösenden Substanzen, dafür erforderlich; nur ein Jodüberschufs im Reagens ist notwendig für den Erfolg der Rk. Weder lange Aufbewahrung, noch höhere Temperaturen, noch Verunreinigung mit gröfseren Mengen äufserer Absonderungen des menschlichen Organismus (Blut, fäkalartige Stoffe) beeinflussen die Rk. ungünstig, dagegen ist ein Überschufs von Fl. (W. oder Reagens) oder von Jodkalium darin schädigend. Die Krystallformen werden augenscheinlich durch die Natur des Objektes, sowie durch das Reaktiv u. andere Bedingungen beeinflufst. Die noch unbekannte Substanz, welche die Krystalle giebt, existiert nicht nur im Sperma, sondern auch in vielen organischen Prodd. oder wird aus diesen durch die Veränderungen des Objektes bei der Rk. erhalten. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen **21**. 255—66. Charkow. Gerichtl. med. Lab. von PATENKO.) PROSKAUER.

Glücksmann, *Eine neue Methode der Saccharinprüfung.* Die hauptsächlichste Verunreinigung des Saccharins bildet die p-Sulfaminbenzoësäure, von welcher bis 40% im Handelssaccharin anzutreffen sind; sie besitzt keine Süfskraft. Das Saccharin und die p-S., die verschiedene Molekulargewichte besitzen (183, bezw. 201), werden durch Alkalien in das Sulfaminalkalibenzoat von gleichem Mol.-Gew. übergeführt. Unter der Voraussetzung, dafs die Handelssaccharine wesentlich nur Gemenge dieser beiden Stoffe vorstellen, kann man auf titrimetrischem Wege den Gehalt der p-S. erfahren. 1 g Saccharin erfordert zur Neutralisation 54,6 ccm, 1 g p-S. 49,7 ccm $^1/_{10}$ n. Natronlauge. Aus der Anzahl der verbrauchten ccm (= c)n.-Lauge, die bei Gemengen (für je 1 g Substanz) innerhalb der angeführten Zahlen liegen

mufs, ergiebt sich nach der Formel $p = 2{,}01\ c - 100\,g\ 0{,}0018\ c$ der Proz.-Gehalt des Saccharins an p-S.; g bedeutet hierin das absolute Gewicht des titrierten Saccharins. Zweckmäfsig wird man 3—5 g (= g) Saccharin nehmen, in ca. der 30fachen Menge neutralen A. l. und Phenolphtaleïn als Indikator für das Titrieren anwenden. (Pharm. Post **34**. 234. 5/5.) Proskauer.

Hugo Mastbaum, *Zum Nachweise von Salicylsäure in Weinen.* Veranlassung zu den nachfolgenden Erörterungen und Verss. gab die Verurteilung einer gröfseren Anzahl von Rot- und Weifsweinen verschiedener Proveniens seitens des Laboratori Nacional de Analyses in Rio de Janeiro wegen Gehalts an Salicylsäure. Der Nachweis der Salicylsäure geschah daselbst nach dem Verf. von Pellet-Grobert, wobei bis 1000 ccm Wein verwendet wurden. Bei einer Reihe dieser Weine entsprach die aufgefundene Menge Salicylsäure im Maximum 0,000825 g Salicylsäure im Liter. An einen Zusatz derartig geringer Mengen Salicylsäure war hiernach nicht zu denken. Es entspann sich hieraus eine gröfsere Broschürenpolemik zwischen Borges da Costa in Rio und Ferreira da Silva in Porto. (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 423; C. **1900**. II. 645, vgl. auch Pellet Ann. Chim. anal. appl. **5**. 418; C. **1900**. II. 1293.)

Medicus hat 1890 zuerst darauf hingewiesen, dafs man aus ganz zweifellos naturreinen Weinen vermittelst der üblichen Ausschüttelungsverff. eine Substanz gewinnen kann, die mit Eisenchlorid die violette Rk. der Salicylsäure giebt. Es gelang ihm, darzuthun, dafs diese Substanz aus den Traubenkämmen stammt. Aus Anlafs des obigen Streites hat Vf. die Substanz zu isolieren gesucht und aus 5 l Wein, deren Rk. auf 0,9 mg Salicylsäure pro Liter schliefsen liefs, tadellos weifse Nadeln, F. 155°, erhalten, welche sublimierten, mit Eisenchlorid intensiv violette Färbung gaben, ebenso die Lintner'sche Rk. (Z. f. angew. Ch. **1900**. 707; C. **1900**. II. 498), wie diejenige von Jorissen, also zweifellos wirklich Salicylsäure darstellten. Es ist wahrscheinlich, dafs die Salicylsäure sich in den Traubenkämmen und nachher teilweise auch noch im Wein in Form von Salicylsäureäthern vorfindet. Dafür spricht der Umstand, dafs Trester, in welche die Traubenstiele noch frisch hineingekommen waren, die Rkk. zeigten, während aus getrockneten Rappen nichts Salicylsäureähnliches erhalten werden konnte. Ein Wein, dem durch dreimaliges Ausschütteln mit Äther-Petroläthergemisch die Salicylsäure entzogen worden war, gab die Eisenchloridrk. wieder, nachdem er mit 1°/₀ Schwefelsäure längere Zeit erhitzt worden war. Hiernach kann Salicylsäure nicht mehr unter die Substanzen gerechnet werden, die nach Borgmann-Fresenius im Wein an und für sich nicht vorkommen, und für welche also der Nachweis ihrer Gegenwart genügt, um den Wein direkt zu beanstanden. Sie ist vielmehr unter die Klasse b. der auch im normalen Wein vorkommenden Substanzen (Glycerin, Borsäure etc.) zu versetzen. (Chem.-Ztg. **25**. 465—67. 29/5. Lissabon.) Woy.

M. Tortelli u. **R. Ruggeri**, *Über das Erhitzen pflanzlicher Öle und über die geeigneten Reaktionen, sie in ihren Mischungen mit anderen Ölen nachzuweisen.* Vff. haben eingehend das Verhalten von *Cottonöl* nach kürzerem oder längerem Erhitzen auf 200, bezw. 250° studiert, um den Einflufs kennen zu lernen, den das Erhitzen auf die D., die Jodzahlen, Maumené'sche Probe, Refraktionsindex etc., sowie besonders auf die für das Cottonöl charakteristischen Farbenrkk. (vgl. auch Holde und Pelgry, Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **6**. 94; C. **99**. I. 1297) ausübt. In gleicher Weise wurde die Einw. der Wärme auf *Oliven-*, *Sesam-*, *Colza-* und *Maisöl* geprüft. Aus ihren ausgedehnten Versuchsreihen, bezüglich deren auf das Original verwiesen sei, folgern Vff.: 10—20 Minuten langes Erhitzen auf 200 oder 250° bewirkt eine geringe Oxydation der betreffenden Öle, beim Cottonöl aber gleichzeitig

eine teilweise Zerstörung, bezw. Umwandlung der für dieses Öl charakteristischen Substanz, auf die sich seine Erkennung in Ölgemischen gründet. Im Gegensatz dazu erleidet die für das Sesamöl charakteristische Färbesubstanz keine Veränderung. Mittels der Rkk. von BECCHI, MILLIAU und HALPHEN läßt sich demzufolge ein Zusatz von 10, ja selbst 20% erhitzten Cottonöls zu anderen Ölen nicht erkennen. Auch die physikalischen Konstanten versagen im allgemeinen. Als einziges Mittel, um noch 10% von vorher 20 Minuten auf 250° erhitztem Cottonöl in Ölgemischen zu erkennen, empfehlen Vff. die von ihnen früher (L'Orosi **21**. 37; Z. f. angew. Ch. **1898**. 464; Gaz. chim. ital. **28**. I. 310; II. 1; Chem.-Ztg. **22**. 600; C. **98**. I. 860; II. 642) beschriebene Methode. (Mon. scient. [4] **15**. I. 365—75. Juni. Genua. Lab. chim. compartimentale delle Gabelle.) ROTH.

Neue Methoden *zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen Bestimmung der Carbolsäure.* **Maseau** hat Bull. de Soc. de Pharmacie de Bordeaux **41**. 117 eine charakteristische Rk. auf Carbolsäure mitgeteilt. Löst man einige Krystalle reiner Carbolsäure in 1 ccm A., giebt einige Tropfen NH_3 und schließlich Jod in alkoh. Lsg. zu, so verschwindet das Jod anfangs sehr rasch, später schwieriger, und schließlich zeigt die Lsg. eine wassergrüne Färbung, die auch beim Erwärmen oder bei Zugabe von Salzsäure bestehen bleibt. Salpetersäure und Schwefelsäure zerstören die Färbung. Die Rk. ist absolut charakteristisch für Carbolsäure, wenn sie genau in der angegebenen Weise ausgeführt wird. In alkoh. Lsg. bleiben ungefärbt: Phenol (Buchenholzkreosot), Thymol, Resorcin, Naphtol, Brenzcatechin, Hydrochinon, Pyrogallol. Giebt man zu diesen Lsgg. einige Tropfen NH_3, so bleiben farblos: Phenol, Buchenteer, Thymol, Resorcin und Naphtol. Es färben sich: Pyrocatechin rötlichbraun, Hydrochinon safrangelb, Pyrogallol schwärzlichbraun, Orcin johannisbeerrot bis violett. Bei Zugabe von Jod in alkoh. Lsg. bis zur Sättigung färben sich Phenol charakteristisch wassergrün, Buchenkreosot grünlichbraun, Thymol fleischfarben, auf Zusatz von überschüssigem Jod ziegelrot, Resorcin mit der Farbe eines alten Kognaks, Naphtol citronengelb, Pyrocatechin cachufarben, Pyrogallol völlig schwarz, Hydrochinon durch safrangelb in schwarzrot, Orcin bleibt violett. **Tocher** hat (Pharm. Journ. **1901**. 360) für die quantitative Bestimmung der Carbolsäure bei Abwesenheit oxydabler Substanzen die Oxydation mit Kaliumpermanganat vorgeschlagen. 10 ccm der Phenollsg. 1:1000 werden mit 3—4 g Natriumdicarbonat, etwas W. und 50 ccm $^1/_{10}$ n. Chamäleonlsg. versetzt, 5 Min. lang zum Kochen erhitzt, nach dem Abkühlen mit einem geringen Überschuß verd. Schwefelsäure vermischt und auf 60° erwärmt. Der Permanganatüberschuß wird mit Oxalsäure zurücktitriert. Die Rk. erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_5 \cdot OH + 14O = 6CO_2 + 3H_2O.$$

0,01 g C_6H_5OH = 29,78 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$. (Z. Österr. Apoth.-V. **39**. 547 bis 548. 1/6.) WOY.

H. Défournel, *Bestimmung des Saccharins in Nahrungsmitteln.* Das bisher empfohlene Verf. beruht auf Isolierung des Saccharins durch Ä., Schmelzen desselben mit NaOH und Nachweis der gebildeten Salicylsäure durch Fe_2Cl_6. Diese Methode läßt sich aber nicht quantitativ anwenden. Das Verf. von GIRARD, Überführung des Saccharins durch Resorcin und konz. H_2SO_4 in Fluorescein liefert wenig brauchbare Resultate. Dagegen empfiehlt Vf. zur quantitativen Bestimmung folgendes Verf.: 250 ccm der zu untersuchenden Fl. werden mit Schwefelsäure angesäuert und mit 50 ccm einer aus gleichen Teilen Ä. und leichtsd. Ligroin bestehenden Mischung, die gewisse organische SS. nicht l., ausgeschüttelt. Das Extrakt wird nach dem Waschen mit W. verdampft, der Rückstand mit NH_3 übersättigt, auf dem Wasserbade vom Überschusse des letzteren befreit und das gebildete Ammoniumsalz des

Saccharins in einem Ureometer mit alkalischer Natriumhypobromitlsg. zers. Das Volum des freigemachten Stickstoffs, in $^1/_{10}$ ccm gemessen, durch 8,9 dividiert giebt das in dem Versuchsobjekt erhaltene Saccharin in cg an. Bei geringen Mengen Saccharin engt man die zu untersuchende Fl. ein; dies ist dann nötig, wenn die erste Bestimmung unter 0,03 g Saccharin angezeigt hat. (J. Pharm. Chim. [6] **13.** 512—15. 1/6. Lyon. Lab. für org. Chem. der Med. Fak.) Proskauer.

M. Siegfeld, *Zur Beurteilung der Butter auf Grund der Reichert-Meissl'schen Zahl.* Nach kurzer Wiedergabe der Entwickelungsgeschichte der Reichert-Meissl'schen Methode stellt Vf. die hauptsächlichsten Arbeiten zusammen, welche V. ungewöhnlich niedriger Reichert-Meissl'scher Zahlen behandelt haben. Im milchwirtschaftlichen Institut Hameln werden seit 2 Jahren systematische Erhebungen über die jährlichen Schwankungen der in der Butter nordhannoverscher Molkereien enthaltenen flüchtigen Fettsäuren angestellt. Die Ergebnisse der beiden Jahre stimmen sehr gut überein, und zwar zeigt sich in allen vier Molkereien gleichmäfsig, dafs die höchsten Zahlen bis 31,3 in die Monate April bis Juni fallen, dafs dann ein allmähliches Sinken eintritt und in den Monaten Oktober und November die niedrigste Zahl 22,40 erreicht wird. Über die Ursachen der Schwankungen der Reichert-Meissl'schen Zahl gehen die Meinungen auseinander. Übereinstimmend hat man gefunden, dafs mit fortschreitender Laktation die Reichert-Meissl'sche Zahl abnimmt. Einen Einflufs der Haltung, Fütterung und Rasse der Tiere nehmen Vieth und Schrodt nicht an, während van Rijn den Witterungsverhältnissen der Fütterung und der Aufstallung einen wesentlichen Einflufs zuschreibt.

Die zu verschiedenen Zeiten in verschiedenen Gegenden von verschiedenen Forschern vorgenommenen systematischen Erhebungen beweisen, dafs Reichert-Meissl'sche Zahlen unter 24 in bedeutenden Teilen Deutschlands u. anderer Länder zu gewissen Jahreszeiten keine Ausnahme, sondern die Regel bilden. Es mufs mit dem Prinzip der unter allen Umständen gültigen Grenzzahl gebrochen werden, und es müssen die zeitlichen und örtlichen Verhältnisse mehr berücksichtigt werden. Was die Hinzuziehung anderer Daten wie Refraktionszahl, D. Köttstorfer'sche Zahl etc. betrifft, so bewegen sich diese Kriterien in derselben Richtung u. beruhen auf derselben Grundlage, wie schon Stohmann (Milch-Ztg. **25.** 37; C. **96.** I. 579) ausgeführt hat. Wo die Beurteilung der Butter nach der Reichert-Meissl'schen Zahl unsicher ist, da ist sie es auch nach den anderen Verf. Vf. schliefst mit der Bemerkung, dafs auch die latente Färbung der Margarine mit Sesamöl in zweifelhaften Fällen am wenigsten dazu beiträgt, den Nachweis von Verfälschungen zu erleichtern, da sie in sich so viel Veranlassungen zu Irrtümern birgt (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **4.** 433—46. 15/5. Mitteil. a. d. milchwirtschaftl. Inst. Hameln.) Woy.

R. Racine, *Bemerkungen zur Frage nach dem Gehalte der holländischen Butter an flüchtigen Fettsäuren.* Die Abhandlung von Reicher (Z. f. angew. Ch. **14.** 125; C. **1901.** I. 541) ist für die Beurteilung von Butter nach der Reichert-Meissl'schen Zahl von grofser Bedeutung. Doch kann sich Vf. der gegebenen Erklärung für die anormal niedrigen Zahlen nicht anschliefsen. Reicher findet den Grund ähnlich wie van Rijn im Weidegang der holländischen Kühe. Wenn das richtig wäre, müfste sich auch anderwärts, wo die Kühe gleichfalls oft lange auf der Weide sind, wie in vielen Gegenden Nord- und Süddeutschlands, die Erscheinung der niedrigen Reichert-Meissl'schen Zahlen im Anschlufs an den Weidegang gezeigt haben. Wenn der Weidegang die niedrigen Zahlen verschuldete, so müfste nach der Einstallung der Kühe die Zahl steigen, sich während der Stallfütterung im Winter annähernd gleich hoch halten, um mit dem Eintritt der Weide ziemlich gleichmäfsig bis zum Minimum etwa im Oktober oder November zu sinken. In Wirklichkeit ist

eine solche Regelmäfsigkeit durchaus nicht zu konstatieren. Vf. möchte vielmehr einen Zusammenhang mit der Art des Futters annehmen, da nach Unterss. von HEINRICH (Zweiter Bericht über d. Wirksamkeit d. landw. Vers.-Station zu Rostock **1894**. 344—58) der Einflufs des Futterfettes auf das Butterfett sich sehr prompt nach Darreichung des betreffenden Futters äufsert, so dafs man sagen kann, das Milchfett reagiert durch entsprechende Abweichungen in seinen Konstanten sehr scharf auf das Fett des Nahrungsmittels. Auch WEIGMANN u. HENZOLD kommen (Milch-Ztg. **29**. 737; C. **1901**. I. 132) zu dem Resultat, dafs ein Einflufs der Art des Futters auf die Menge der flüchtigen Fettsäuren besteht, dafs dieser Einflufs sich schon sehr bald und in schroffer Weise bemerkbar macht, wenn die Menge der flüchtigen Fettsäuren durch die Art des Futters erniedrigt, langsamer sich zeigt, wenn sie erhöht wird, und dafs endlich neben Einflufs des Futters selbst auch in einzelnen Fällen sich ein solcher des Futterwechsels geltend macht. Jedenfalls mufs darauf hingewiesen werden, dafs die REICHERT-MEISSL'sche Zahl ein wichtiges, jedoch nicht alleiniges und absolutes Kriterium für die Butterprüfung sein darf. (Z. f. angew. Ch. **14**. 568—71. 4/6. Gelsenkirchen.) WOY.

H. Poda, *Ein einfacher Apparat zur gleichzeitigen Bestimmung des Fettes und des Wassers in der Butter.* Die zur Methode nötigen Butterprüfer sind kalibrierte Rohre nach Art der GERBER'schen Acidbutyrometer u. sind von HUGERSHOFF-Leipzig zu beziehen. Die zur Unters. nötige Buttermenge braucht nicht abgewogen zu werden. In die Butterprüfer werden 8 ccm Schwefelsäure D. 1,64 = 72 Gewichtsproz. einpipettiert, wobei ein Benetzen der Wände möglichst vermieden wird. Das Rohr wird dann 5 Min. senkrecht in ein sd. Wasserbad eingehängt und der Säurestand abgelesen. Mit einem Butterstecher wird eine Probe der gut gemischten Butter entnommen und die Butter in den Prüfer eingeführt, dieser gut verschlossen und einige Male tüchtig durchgeschüttelt, bis die Mischung ein gleichförmig trübes Aussehen bekommen hat. Der App. wird nun 3 Min. in das sd. Wasserbad derart eingelegt, dafs das W. ihn bis zum Gummistöpsel umspült, und dann 2 Min. in der GERBER'schen Zentrifuge geschleudert. Findet hierbei ein scharfes Absetzen der verschiedenen Schichten nicht statt, so wird noch ein zweites, nötigenfalls sogar ein drittes Mal nach vorausgegangenem Durchschütteln und Erwärmen im Wasserbade zentrifugiert. Die Fettschicht soll klar sein und sich haarscharf von der dunklen Schwefelsäure abtrennen. Hierauf wird der App. noch 4 Min. in das siedende Wasserbad eingehängt und der untere und obere Stand der Fettschicht abgelesen.

Zur Berechnung wird von dem oberen Stand der Fettschicht der untere Stand derselben abgezogen *(f)* und von dem unteren Stand der Fettschicht der zuerst vermerkte Stand der Schwefelsäure abgezogen *(w)*. Aus diesen beiden Werten f u. w werden die Gewichtsprozente von W. + Nichtfett mit Hilfe der folgenden Formeln berechnet:

$$\text{Wasser + Nichtfett } (x) = \frac{100}{1 + 0{,}848 \cdot \frac{f}{w}} \,\%$$

$$\text{Gewichtspros. Fett } (y) = 100 - x.$$

Parallelbestimmungen stimmen unter einander gut überein, weichen von gewichtsanalytischen Bestimmungen selten über 0,4% ab, in der Regel nur um 0,2%, liefern also angesichts der hinsichtlich des Wassergehaltes niemals gleichmäfsigen Zus. der Butter für die Praxis völlig ausreichend genaue Ergebnisse. Wenn eine genügende Anzahl von App. vorhanden ist, können in einer halben Stunde sechs Bestimmungen ausgeführt werden. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **4**. 492—96. 1/6. Staatliche Untersuchungsanstalt für Lebensmittel in Graz.) WOY.

Technische Chemie.

E. Jungfleisch, *Die Schwefelindustrie in Sicilien.* In der Zeit vom Jahre 1860 bis 1898 stieg die sicilianische Schwefelproduktion von 150 000 auf 447 000 Tonnen, bei einer Gesamtproduktion von 157 000—488 000 Tonnen; der allergröfste Teil ($^9/_{10}$) des Schwefelverbrauchs wurde also durch Sicilien gedeckt. Der Preis des Schwefels betrug im Jahre 1860: 120, 1875: 142, 1880: 100 u. 1898: 92 Frcs. Die Mineralien, aus denen der Schwefel daselbst gewonnen wird, sind in ihrem Gehalte an Schwefel sehr schwankend. Es kommen wohl solche von 70°/$_0$ vor, jedoch hält man die 30—40°/$_0$ Schwefel enthaltenden Mineralien schon für sehr reich daran; 25—30°/$_0$ige sind schon reichhaltige Materialien. Der gewöhnliche Gehalt beträgt 20 bis 25°/$_0$. Mineralien, die unter 8°/$_0$ Schwefel enthalten, können wenig vorteilhaft ausgenutzt werden.

Ursprünglich schmolz man den Schwefel in kleinen Meilern (Calcarelli) aus, indem man wenig Holz als Wärmequelle dazu benutzte u. diese hauptsächlich durch den verbrennenden Schwefel erzeugte. Später (1830—1840) nahm man diesen Prozeſs in Öfen vor (Calcaroni), die gewöhnlich einen Fassungsraum von 200—300 cbm besaſsen; es gab aber auch Calcaroni von 700 cbm Inhalt. Ihr Betrieb nahm je nach ihrem Inhalt 25—40 Tage, ja selbst 2 Monate in Anspruch. Da diese Art der Schwefelgewinnung nicht allein Verluste im Gefolge hatte, sondern auch in der Umgebung der Calcaroni die gröſsten Unzuträglichkeiten veranlaſste, verlieſs man sie. An vielen Orten verfährt man nach der Methode Gill, die auf kontinuierlichem Ausschmelzbetrieb beruht. Andere Verff. sind die Extraktion mit CS_2 oder Extraktion nach Dubreuil mittels konz. Lsgg. von $CaCl_2$. Die einzige Metode, welche die Erzeugung von schwefligen Gasen nicht bedingt, gründet sich auf das Schmelzen des Schwefels mit Wasserdampf unter Druck. Als Heizmaterial dient Kohle, deren Bezug für Sicilien mit gröſseren Kosten verbunden ist. Man benutzt für das Verf. entweder die Vorrichtungen von Gritti oder von Orlando.

Die Schwefelindustrie Siciliens ist immer noch im Steigen begriffen, da das Land über einen auſserordentlichen Reichtum an schwefelhaltigen Mineralien verfügt. (J. Pharm. Chim. [6] **13**. 497—506. 1/6.) Proskauer.

Karl Zulkowski, *Zur Erhärtungstheorie der hydraulischen Bindemittel.* Sehr kalkreiche *Hochofenschlacken* zerfallen bei langsamem Abkühlen pulverförmig, geben aber, wenn rasch abgekühlt, einen Sand von *hydraulischen* Eigenschaften. Zur Erklärung dieser Erscheinung nimmt Vf. nach Kosmann's Vorgang an, daſs basisches *Kalksilikat* bei sehr hoher Temperatur in ein Metasilikat übergehe, welchem die hydraulischen Eigenschaften zukommen, welches aber bei langsamem Abkühlen sich ganz oder teilweise in die Orthoverbindung zurückverwandele — ein Prozeſs, der durch rasche Abkühlung verhindert werden könne.

Diese hochbasischen Schlacken, welche für sich meist sehr langsam erhärten, dagegen sehr rasch bei Ggw. von Kalk oder Kalkwasser (ohne daſs dieser dabei aufgenommen würde, stellt Vf. in Parallele mit den *Portlandcementen*, welche er demnach als hochbasische Silikatthonerdeschlacken auffaſst. Die in diesen künstlichen Cementen enthaltene Thonerde tritt dem Kalk gegenüber als selbständige S. auf und bildet für sich „*Hydraulite*“; ebenso können auch die Borsäure und wahrscheinlich noch andere mehrbasische feuerbeständige SS. Hydraulite bilden.

Um diese Ansichten experimentell zu stützen, versuchte Vf., solche Hydraulite rein darzustellen, und es gelang ihm, zunächst, das Silikat $SiO_2 \cdot 2CaO$ in zwei Modifikationen — einer hydraulischen und einer inaktiven — zu gewinnen. Die gröſsten Schwierigkeiten fand er dabei, hinreichend widerstandsfähige Gefäſse zu beschaffen

und genügend hohe Temperaturen zu erzeugen; er verwendete mit Vorteil zuletzt Magnesittiegel und DEVILLE-, resp. SEEGER'sche Öfen mit Graphitfeuerung. Zur näheren Charakterisierung der gewonnenen Prodd. wurden dieselben mit W. behandelt und dann der Grad der Erwärmung, die Zeit der Bindung, der erlangte Härtegrad u. endlich die Menge W. bestimmt, welche der Hydraulit zu binden vermochte.

Das *Dicalciummetasilikat*, $SiO_2 \cdot 2CaO$, hat nach Vf. die Konstitution $SiO{<}{}^{O\cdot Ca}_{O\cdot Ca}{>}O$ und wird aus einer bis zum Weichwerden erhitzten Mischung von $SiO_2 + 2CaO$ durch rasches Abkühlen als stark hydraulische M. gewonnen. Die Menge des W., welches der Hydraulit aufnimmt, müfste nahezu der nach folgender Gleichung theoretisch geforderten entsprechen:

$$SiO{<}{}^{OCa}_{OCa}{>}O + H_2O = SiO{<}{}^{O}_{O}{>}Ca + Ca(OH)_2,$$

d. h. 9,45%. Da nun das in dieser Gleichung auftretende und obigem analog dargestellte *Monocalciummetasilikat*, $SiO_2 \cdot CaO$, überhaupt kein W. aufnimmt, wohl aber ein erhebliches Quellungsvermögen besitzt, welches durch die Ggw. von Kalk und dessen Wasseraufnahme noch gesteigert wird, so führt Vf. die Erhärtung des Dicalciummetasilikats auf einen durch die Volumvermehrung verursachten inneren Druck zurück, welcher die einzelnen Teile vereinige. — Unter der Annahme, dafs die Wasseraufnahme lediglich nach obiger Gleichung von seiten des Metasilikats erfolge, läfst sich der Hydraulitgehalt eines basischen Kalksilikats berechnen nach der Formel: $H = \frac{100\,W}{9{,}45}$, wo H = Hydraulit, W = Wassergehalt ist. (Fortsetzung folgt.) (Chem. Ind. **24**. 290—96. 15/5.) RUFF.

Marcel Gerbidon, *Chemische Studie über die Samenrübe.* Durch eingehende Unters. der einzelnen Teile der Samenreibe (Samen, Wurzeln u. Stengel) stellte Vf. fest, wieviel Nährstoffe insgesamt durch den Samenrübenbau dem Boden entzogen werden, wie viel davon endgültig für das Land verloren gehen und wie viel durch Wurzeln und Stengel wieder zugeführt werden. Vf. hält es nicht für richtig, die Stengel, wie vielfach üblich, zu verbrennen, denn sie besitzen beträchtlichen Düngewert u. werden auch, besonders wenn sie im Herbst auf dem Acker verteilt werden, leicht in Humus umgewandelt. Zur Entscheidung der Frage, ob die Verfütterung der abgeernteten Rüben nicht rationeller ist, als das Belassen der Wurzeln im Boden, untersuchte Vf. gewöhnliche Futterrüben, eigentliche Samenrüben und Rüben, die auch im zweiten Jahre keine Samen getragen hatten. Die Unters. ergab, dafs letztere die gewöhnlichen Futterrüben an Futterwert übertreffen, während die eigentlichen Samenrüben zweifellos unterlegen sind, obwohl zur Analyse nur ausgesuchte Rüben genommen worden waren, da der überwiegende Teil überhaupt keinen Futterwert besitzt. Der durch die vorliegende Analyse angezeigte relativ hohe Nährstoffgehalt ist vermutlich durch anhaltende Dürre, die die Wanderung der Nährstoffe in die Samenknäuel hinderte, bedingt worden. Vf. hält es indessen für wahrscheinlich, dafs die Samenrüben bei knappem Futter als Ersatz für teurere Futtermittel dienen können. (Bull. de l'Association d. Chimistes de sucrerie et de distillerie **18**. Nr. 9. — Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1901**. 445—52. Mai.) MACH.

P. N. Raikow und **P. Schtarbanow**, *Eine neue Methode zur Indentifizierung des renaturierten Spiritus.* Vff. benutzten hierzu den charakteristischen, penetranten, stechenden, Augen und Nasen scharf reizenden Geruch des Formaldehyds. Bringt man eine glühende Platinspirale, *a*, aus 0,3 mm dickem Draht in der aus Fig. 9 ersichtlichen Weise in ein ERLENMEYER-Kölbchen von 100 ccm, in welchem sich 10 bis 20 ccm des wasserfreien A. befinden, so glüht der Draht lebhaft fort. Bei Ggw.

von Methylalkohol tritt alsbald der Formaldehydgeruch auf. Die Entwässerung des A. geschieht durch Einschütten frisch geglühter Pottasche. Die Oxydation findet am besten statt, wenn der leere Raum der Flasche 70—100 ccm bei einer Höhe von etwa 10 cm besitzt. Die Spirale hängt etwa 0,5 cm über der Oberfläche des A. Wird Platindraht von 0,15 mm oder wesentlich dickerer Draht, z. B. von 0,8 mm genommen, so wird die Oxydation des Äthylalkohols bis zur B. von Formaldehyd geführt, während sie bei Draht von 0,3 mm Dicke nur bis zur normalen Aldehydierung geht, und Formaldehyd sich durch den Geruch nicht wahrnehmen läfst. Wenn man die aus der Flasche entweichenden Dämpfe direkt durch den Geruch prüft, indem man seine Nase einige Zentimeter über die Mündung der Flasche hält und ruhig atmet, so nimmt man den stumpfen Geruch des Acetaldehyds wahr, welcher keine stechende, schmerzhafte Wirkung in der Nase hervorbringt. Sobald Methylalkohol vorhanden ist, zeigt sich der Formaldehydgeruch, aus dessen Stärke ein gewisser Rückschlufs auf die vorhandene Methylalkoholmenge statthaft ist. Äthylalkohol, welcher 10 °/₀ Methylalkohol enthielt, erzeugte bei der Oxydation so viel Formaldehyd, dafs der aus der Flasche entweichende Dampf kaum 2—3 Sekunden ruhig geatmet werden konnte. Bei 7 °/₀ Methylalkohol konnte der Dampf kaum 4—5 Sekunden geatmet werden, bei 4 °/₀ etwa 10 Sekunden. Bei 2 °/₀ wurde der scharfe, stechende, dem Formaldehyd eigenartige Geruch nach etwa 15 Sekunden ganz deutlich erkannt. Als der Methylalkohol 1 °/₀ ausmachte, wurde bei längerem Einatmen des aus der Flasche entweichenden Dampfes der Geruch des Formaldehyds, besonders seine Wirkung auf das Auge, schwach wahrgenommen, sie ist aber nicht deutlich genug, um auf die Anwesenheit des Methylalkohols mit Bestimmtheit schliefsen zu können. Bei dieser Verdünnung des Methylalkohols mit Äthylalkohol liegt die Grenze der Empfindlichkeit der Methode.

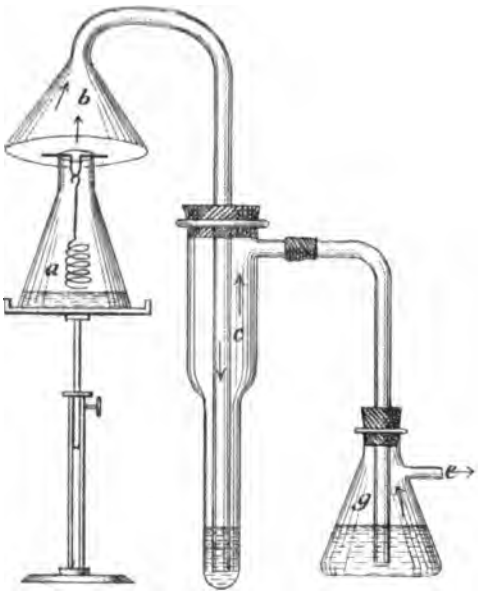


Fig. 9.

Je gröfser die relative Menge des Methylalkohols im Äthylalkohol ist, desto sicherer gelingt der Nachweis nach dieser Methode. Man reichert daher im schwachen Gemische die Menge des Methylalkohols durch wiederholte Dest. an. Zu einer weiteren Verschärfung der Methode dient der App. (Fig. 9), der das Prinzip des von Raikow, Chem.-Ztg. **23**. 769; C. **99**. II. 1069 angegebenen App. benutzt. Acetaldehyd ist leicht flüchtig und läfst sich aus einem Gemische mit W. leicht vertreiben, während der Formaldehyd im Gegenteil aus seiner wss. Lsg. durch Erwärmen oder durch Durchleiten von Luft sich nicht verjagen läfst, sondern nach einer gewissen Konz. der Lsg. sich polymerisiert. *a* ist die Oxydationsflasche, *b* der Aufsaugetrichter, *c* die Waschéprouvette und *g* die Waschflasche. Die untere Hälfte der Eprouvette *c* ist etwa 10 cm lang und nur etwas breiter als das Rohr an *b*, welches bis fast auf den Boden der Eprouvette hineingeht. In die Eprouvette giefst man 3—4 ccm W. und in die

Flasche *g* etwa 100 ccm desselben hinein. Sobald die Oxydation des A. beginnt, läſst man durch Verbinden des Röhrchens *e* mit einer Saugpumpe durch den App. einen ziemlich starken Luftstrom gehen, welcher die aus der Flasche *a* entweichenden Dämpfe mitreiſst und sie das Waschwasser passieren läſst. Man kocht das W. in *e* auf, welches bei Ggw. von Methylalkohol im untersuchten A. stark nach Formaldehyd riechen wird.

Wenn man reines Aceton auf die oben beschriebene Weise der Oxydation unterwirft, so fährt die Spirale fort, zu glühen, sogar noch intensiver, als bei den AA. Die in der ersten Minute aus der Flasche entweichenden Dämpfe haben schwach stechenden Geruch, welcher aber von demjenigen des Formaldehyds sich deutlich unterscheidet. Nach dieser Zeit war nur der milde, stumpfe Geruch des Acetondampfes vorhanden, ohne die geringste Beimischung von anderem Geruch. Der Acetondampf reizt weder die Nase, noch die Augen, darum kann er ohne besondere Beschwerden Minuten lang geatmet werden. Welche Prodd. bei der Oxydation des Acetons sich bilden, ist noch nicht festgestellt, 1 % Methylalkohol läſst sich in Aceton durch den Geruch des Formaldehyds scharf nachweisen.

Bei Äther muſs man die Spirale ganz oben fast an der Mündung der Flasche halten. Dabei entweicht aus der Oxydationflasche ein Dampf mit äuſserst scharfem Geruch, welcher in der Nase sehr schmerzhaftes Gefühl hervorbringt, das von demjenigen des Formaldehyds sich ganz deutlich unterscheidet und sehr charakteristisch ist. Die chemische Natur dieser Verb. ist noch zu ermitteln. 2 % Ä im Aceton lassen sich nach dem Geruche der Oxydationsprodd. ganz scharf nachweisen. Oxydiert man ein Gemisch von 2 % Ä. in Äthylalkohol, so ist der Geruch nicht so stark, so daſs zwischen dem Acetaldehyd und dem Oxydationsprod. des Ä. im Entstehungsmomente gegenseitige chemische Einw. stattzufinden scheint, wodurch das scharf riechende Oxydationsprod. des Ä. als solches zum Teil verschwindet. (Chem.-Ztg. **25**. 434—36. 18/5. Chem. Lab. der Hochschule zu Sophia.) Woy.

Aug. Lud. Frobenius, *Über Essigessenz.* Vf. hat (Chem.-Ztg. **24**. 369; C. **1900**. I. 1232) eine vorläufige Mitteilung über ein V. von Vanillin in Essigessenz gemacht. Dasselbe zeigte sich aber nur in einer Flasche, während andere Flaschen derselben Herkunft die Rkk. nicht mehr zeigten. Vf. verdünnte 1 Teil Essenz mit 2 Teilen absol. Äthylalkohol oder Methylalkohol, esterifizierte bei höchstens 25° mit HCl-Gas, lieſs das Prod. 2 Stunden stehen, erhitzte dann 1 Stunde am Rückfluſskühler, destillierte aus dem Wasserbade ab, neutralisierte mit Sodalsg. und zog mit Ä. aus. Es trat Geruch nach Crotonsäure auf (vgl. Krämer & Grodzki Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**. 1359), und es wurden zwei Körper F. 80° und 126° erhalten. Krystalle der letzten Art gaben mit verd. Schwefelsäure und Bleioxyd eine schwache Blaufärbung, mit Natronlauge und Bleidioxyd färbt sich die Lsg. rot. Ob diese Substanz mit dem Allylessigsäureäthylester oder dem Prod. von Krämer & Grodzki identisch ist, lieſs sich aus Substanzmangel nicht entscheiden. Die Ausbeute war noch geringer, als man die Essenz bei 115—120° aus dem Ölbade abdestillierte, den Rest mit $Ba(OH)_2$ alkalisch machte und mit Wasserdämpfen destillierte. Im Destillat zeigte sich Furfurol, vielleicht infolge Zers. des zur Färbung benutzten Karamels. Weitere Teile des aus der Essenz dargestellten Essigs wurden mit verdünnter Salzsäure, Salpetersäure, Bromwasser etc. eingedampft, die Rückstände vorsichtig zum Sublimieren erhitzt, wobei nur bei dem Eindampfen mit Salzsäure sich am Uhrglas ein Tröpfchen zeigte und intensiver Geruch nach Terpentin auftrat. Auf Isomere der Essigsäure, die auch vorhanden sind, wurde keine Rücksicht genommen. Vf. hofft, daſs die beiden Körper, wenn es gelingt, sie zu identifizieren, zur Unterscheidung von Holz- und Gährungsessig dienen können. (Chem.-Ztg. **25**. 475. 1/6. Chemisches Laboratorium der Kgl. Realschule Pirmasens.) Woy.

C. Bechert, *Verbesserungen in der Acetonfabrikation.* Bei dem Verf. der trockenen Destillation werden die Ausbeuten in nicht geringem Maße dadurch herabgedrückt, daß das Prod. trotz Anwendung eines Rührwerks oder Verwendung von Kesseln mit doppelwandigem Boden eine ungewünschte weitergehende Zers. erleidet, indem sich die M. infolge Überhitzung der Kesselwände fest an letztere ansetzt. Dieser Mißstand zeigt sich auch bei der Darst. von Ketonen, z. B. dem Dibenzylketon aus phenylessigsaurem Kalk und dem Aceton aus holzessigsaurem Kalk. Verwendet man aber auf 500—550° überhitzten Wasserdampf, der von unten durch eine Spinne in den eisernen Kessel eingeleitet wird, als Wärmeträger, so erreicht man dadurch in Verb. mit der Außenfeuerung eine gleichmäßige Temperatur, wodurch eine rasche und glatte Zers. des Holzkalkes erzielt wird und die Ausbeuten infolge Vermeidung der Überhitzungsprod. ganz wesentlich erhöht werden. (Z. f. angew. Ch. **14**. 515—16. 21/5.) Woy.

Ach. Livache, *Über den Ersatz des Bleiweißes durch Zinkweiß in der Ölmalerei.* Vf. hat aufzuklären gesucht, weshalb Zinkweiß minderwertigere Resultate giebt als Bleiweiß, und teilt einige Vorschriften mit, wie mit Zinkweiß ebenso gute Erfolge zu erreichen sind. Wegen der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1230—32. [20/5.*].) Hesse.

F. C. Thiele, *Über Texaspetroleum.* Das (Chem.-Ztg. **25**. I. 75; C. **1901**. I. 761) besprochene Ölvorkommen hat überraschend schnell eine Entw. der Petroleumindustrie in Beaumont veranlaßt, so daß jetzt schon 7 Geyser ausgebeutet werden. Gleichzeitig sind immense Schwefellager gefunden worden, so in Beaumont, direkt über dem Öl in etwa 1000 Fuß Tiefe, Adern bis 70 Fuß Dicke. In Sulphur City ist das Schwefellager durch Triebsand überlagert. Zur Gewinnung des Schwefels wurden nach dem „rotary“ System doppelte Röhren in das Lager getrieben, hierauf wird überhitzter Dampf in das innere Rohr eingelassen, der den Schwefel desintegriert und durch das äußere Rohr an die Oberfläche treibt, welcher in Klärbottichen sich mit 99,75 % Reinheit absetzt. Daß zwischen dem Öl und Schwefel ein Zusammenhang besteht, ist wohl sicher, aber noch nicht genügend aufgeklärt. Die Kenntnis des Ölvorkommens in Texas läßt sich übrigens bis auf C. T. Cavanaugh 1865 zurück datieren, der auch schon Mitteilungen über das „sea-wax“ am Sabine Paß machte. Die vom Vf. gegebene Zus. des Beaumontöles ist durch Verss. im Großen bestätigt worden. Das Öl findet in den Südstaaten als Heizöl lebhaften Absatz, da es infolge seiner Billigkeit und relativen Gefahrlosigkeit den Kohlen hier weit überlegen ist. (Chem.-Ztg. **25**. 434. 18/5. New-Orleans.) Woy.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Kl. 12i. Nr. 121886 vom 27/4. 1900. [20/6. 1901].

E. de Haën, List vor Hannover, *Verfahren zur Gewinnung von chemisch-reiner Salzsäure.* Man läßt rohe, zuvor von Arsen befreite Salzsäure in ein Bad von sd. verd. Schwefelsäure, deren Siedepunkt nur wenig (etwa 10°) über dem der Salzsäure liegt, ununterbrochen einfließen, u. zwar in einer der Menge der abdestillierenden reinen S. entsprechenden Menge. Es destilliert dann ununterbrochen eine reine Salzsäure von der gleichen Stärke wie die zufließende rohe S. über. Die Darst. geschieht in bleiernen Gefäßen und die Erhitzung des Schwefelsäurebades mittels Dampf von etwa 3 Atm.

durch eine bleierne Schlange. Zur Kondensation der übergehenden Salzsäure dient eine Thonschlange.

Kl. 12k. Nr. 121222 vom 6/2. 1900. [1/6. 1901].
(Zus.-Pat. zu 118795 vom 11/6. 99; vergl. **1901.** I. 805.)

Eduard Besemfelder, Charlottenburg, *Verfahren zur Verarbeitung der braunen Abfalllaugen der Melasseentzuckerung und ähnlicher, organisch gebundenen Stickstoff enthaltenden Abfälle.* Um nach dem Verf. des Hauptpatents gleichzeitig den *Strontianrückstand* der Melasseentzuckerung zu verwerten, wird die Abfalllauge nicht, wie nach diesem Verf., mit Thonerde, sondern mit Strontianrückstand und aufserdem eventuell noch mit Kreide, Dolomit, Kalk, Strontian u. dergl. und ferner noch mit Kohle vermischt, zum Zwecke der Verhütung des Sinterns der M., bezw. zwecks Vervollständigung des Aufschlusses des Strontianrückstandes im Wassergasgenerator, indem im Generator ein durch Behandeln mit W. direkt auf Alkali- und Strontianhydrat verarbeitbarer Rückstand bleibt.

Kl. 12k. Nr. 121555 vom 24/4. 1900. [12/6. 1901].

Jacob Grofsmann, Harpurhey-Manchester, *Verfahren zur Darstellung von Cyanalkalien, bzw. Ferrocyanalkalien.* Man läfst Ammoniakgas, welches auch mit flüchtigen, nicht oxydierenden Ammoniakverbb. oder mit Kohlenoxyd, Wasserstoff, KW-stoffen oder anderen nicht oxydierenden Gasen gemengt sein kann, auf ein Gemisch von *Alkalisulfid*, *Schwefelleber* oder diese bildenden Substanzen bei Rotglut einwirken. Wird dem Rk.-Gemisch Eisen in feinverteilter Form zugesetzt, so wird Ferrocyanid anstatt Cyanid gewonnen. Vor der Verwendung des bereits in gleicher Weise zur Darst. von Cyaniden benutzten Stickstoffs hat die des Ammoniaks den Vorteil, dafs letzteres schon bei 700—800° Cyan liefert, während Stickstoff viel höhere Temperaturen zur B. des Cyans erfordert; andererseits liefert ein Gemenge von Schwefelleber und Kohle, in dessen Schmelze man Ammoniumsulfat einträgt, nach Fleck kein Cyankalium, sondern Rhodankalium.

Kl. 12l. Nr. 121931 vom 3/3. 1900. [20/6. 1901].

Gustav Schollmeyer, Dessau, *Verfahren zur Darstellung von Soda und Pottasche mit Hilfe des elektrischen Stromes.* Kohle erhält bekanntlich durch Behandeln mit Salpetersäure die Eigenschaft, von ätzenden oder kohlensauren Alkalien gelöst zu werden. Unterwirft man Ätzalkalilauge, in welcher so vorbehandelte Kohle aufgelöst ist, im Anodenraum der Elektrolyse, so wird, indem die Kohle zu Kohlensäure oxydiert wird, Alkalicarbonat erhalten. Anstatt der Alkali-Kohlelsg. kann mit gleichem Erfolg Alkalilauge unter Benutzung von Anoden, welche aus mit Salpetersäure vorbehandelter Kohle bestehen, im Anodenraume der Elektrolyse unterworfen werden. Auch kann man in der Weise verfahren, dafs man Chlornatrium-, bezw. Chlorkaliumlösung in der üblichen Weise, aber unter Benutzung von Kathoden, welche aus mit Salpetersäure behandelter Kohle bestehen, der Elektrolyse unterwirft und die so in der negativen Zelle gewonnene Lauge dann in der positiven Zelle dem elektrischen Strome aussetzt.

Kl. 12o. Nr. 121198 vom 13/3. 1900. [1/6. 1901].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. *Verfahren zur Darstellung von Carbonyldiphenylglycinestern.* Bei der Einw. von Chlorkohlenoxyd auf geschmolzene *Phenylglycinester* entstehen die entsprechenden Kohlensäurederivate neben dem salzsauren Salz des betreffenden Esters:

$$4C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot COOR + COCl_2 = CO[N(C_6H_5)CH_2\cdot COOR]_2 + 2C_6H_5NH\cdot CH_2\cdot COOR\cdot HCl.$$

Die so entstehenden Carbonylphenylglycinester sind in den üblichen organischen Lösungsmitteln ll.; sie unterscheiden sich von den Ausgangsmaterialien durch ihre

Unlöslichkeit in verd. SS. Sie lassen sich leicht in Indigo überführen. *Carbonylphenylglycinäthylester*, F. 57°.

Kl. 12o. Nr. 121223 vom 26/6. 1900. [3/6. 1901].
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darst. chlorhaltiger Aldehydderivate* (*Aldehydchlorcarbonyle*). Läfst man *Phosgen* oder seine Polymolekularen (*Perchlormethylformiat* und *Hexachlordimethylcarbonat*) in Ggw. tertiärer organischer Basen, wie Chinolin, Dimethylanilin etc., auf Aldehyde einwirken, so entstehen Additionsprodd., *Aldehydchlorcarbonyle*, und zwar entweder *Monoaldehydchlorcarbonyle* vom Typus I oder *Dialdehydchlorcarbonyle* vom Typus II.

$$\text{I.}\quad R\cdot CH{<}^{O\cdot CO\cdot Cl}_{Cl} \qquad \text{II.}\quad R\cdot CH{<}^{O\cdot CO\cdot O}_{Cl\qquad Cl}{>}CHR^1.$$

Die Darst. der Dialdehydchlorcarbonyle kann auch in der Weise erfolgen, dafs man anstatt gleichzeitig 2 Mol. Aldehyd mit Phosgen in Rk. zu bringen, zunächst aus je 1 Mol. Aldehyd und Phosgen Monoaldehydchlorcarbonyl darstellt und letzteres auf ein zweites Mol. des gleichen oder eines verschiedenen Aldehyds einwirken läfst. Als Kondensationsmittel lassen sich die tertiären organischen Basen verwenden, mit Ausnahme der Basen der Pyridinreihe, welche sich bekanntlich selbst mit Phosgen verbinden (vergl. Patentschrift 109933; C. **1901**. II. 460). Aus molekularen Mengen, *Chloral*, Phosgen und Dimethylanilin entsteht *Monochloralchlorcarbonyl* der Formel $CCl_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot Cl)\cdot Cl$, ein farbloses, höchst stechend riechendes Öl, Kp_{14}. 79—80°. *Dichloralchlorcarbonyl*, $CCl_3\cdot CH(Cl)\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH(Cl)\cdot CCl_3$, aus 2 Mol. Chloral, 2 Mol. Dimethylanilin und 1 Mol. Phosgen; Kp_{11}. 170°, erstarrt zu einer krystallinischen M. vom F. 64°; sie ist ll. in Ä., Bzl., Chlf. und Lg., unl. in W., völlig geschmacklos und riecht nur schwach chloralähnlich. Aus molekularen Mengen *Benzaldehyd*, Chinolin und Phosgen erhält man *Monobenzaldehydchlorcarbonyl*, $C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot Cl)Cl$, das beim Destillieren selbst bei 1 mm in Benzalchlorid und Kohlensäure zerfällt; riecht aromatisch stechend. Das *Dibenzaldehydchlorcarbonyl*, $C_6H_5\cdot CH(Cl)O\cdot CO\cdot O\cdot CH(Cl)\cdot C_6H_5$, krystallisiert aus Lg. in glasglänzenden, rhombischen Prismen, F. 105°. Das aus Monochloralchlorcarbonyl und Benzaldehyd oder aus Monobenzaldehydchlorcarbonyl und Chloral oder aus Phosgen, Chloral und Benzaldehyd dargestellte *Chloralbenzaldehydchlorcarbonyl* von der Formel $CCl_3\cdot CH(Cl)\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH(Cl)\cdot C_6H_5$, krystallisiert aus Lg. in glänzenden Blättchen vom F. 81,5°. Die Aldehydchlorcarbonyle sollen als pharmazeutische Prodd. und als Zwischenprodd. zur Darst. von Farbstoffen Verwendung finden.

Kl. 12o. Nr. 121745 vom 30/1. 1900. [20/6. 1901].
Franz Sachs, Berlin, *Verfahren zur Darst. von Kondensationsprodd. aus p-Nitrosoverbindungen tertiärer aromatischer Amine und Toluol-, bezw. Xylolderivaten.* Wie die Methylenverbb. (vergl. Patentschrift 109486; C. **1900**. II. 408) reagiert auch *Nitromethan* mit Nitrosoverbb. sekundärer und tertiärer aromatischer Amine. Während aber o- und p-Nitrotoluol sich mit Nitrosobasen nicht kondensieren lassen, kann die Kondensation bewirkt werden, wenn im Benzolkern ein zweites negatives Radikal vorhanden ist. Beim Kochen der alkohol. Lsg. von *2,4-Dinitrotoluol*, *Nitrosodimethylanilin* und einigen Tropfen Soda oder Trinatriumphosphat schlägt die Farbe von grün in braun um, und es scheidet sich das Kondensationsprod. krystallinisch ab. Die aus Aceton und Eg. krystallisierte Substanz von der Formel $C_{15}H_{14}O_4N_4$ = $C_6H_3(NO_2)_2\cdot CH:N\cdot C_6H_4N(CH_3)_2$ bildet ein dunkelbraunviolettes Pulver, das beim Reiben bronzegrünen Glanz annimmt; F. 196°. Aus *2,4,6-Trinitrotoluol* und *Nitrosodimethylanilin* erhält man als Kondensationsprod. ein schwarzbraunes Pulver, das beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft; durch SS. wird es leicht in *Dimethylphenylendiamin* und *Trinitrobenzaldehyd* gespalten. Das braunrote Kondensationsprod. von *2,4,6-Trinitroxylol* mit *Nitrosodimethylanilin* verpufft schwach beim Erhitzen auf dem Platinblech und ist in alkoh. Kalilauge mit braunroter Farbe l.

Das Kondensationsprod. von Chlornitrotoluol ($CH_3 : NO_2 : Cl = 1 : 4 : 2$, F. 65°), mit Nitrosodimethylanilin ist schwarzbraun. Die aus den Kondensationsprodd. durch Säurespaltung erhältlichen Aldehyde sollen als Ausgangsmaterialien für die Gewinnung von Farbstoffen dienen.

Kl. 12o. Nr. 121746 vom 24/7. 1900. [6/6. 1901].

Schoellkopf, Hartford & Hanna Co., Buffalo (V. St. A.), *Verfahren zur Darstellung von m-Amidotolyloxaminsulfosäuren.* Erhitzt man *m-Toluylendiaminsulfosäure*, erhalten durch Sulfieren von m-Toluylendiaminsulfat mit rauchender Schwefelsäure, von der wahrscheinlichen Konstitution $CH_3 : NH_2 : NH_2 : SO_3H = 1 : 2 : 4 : 5$ mit einem Überschuſs von Oxalsäure in wss. Lsg., so entsteht eine *m-Amidotolyloxaminsulfosäure (A)* der Formel $C_6H_2(CH_3)(SO_3H)(NH_2)(NH \cdot CO \cdot COOH)$. Aus der sog. SCHWANERT'schen *Toluylendiaminsulfosäure* von der Konstitution $CH_3 : NH_2 : NH_2 : SO_3H = 1 : 2 : 6 : 4$ entsteht in analoger Weise eine *m-Amidotolyloxaminsulfosäure (B).* Beide SS. sind swl. in W., sie liefern beide bei gewöhnlicher Temperatur beständige Diazoverbb.; durch kochende kaustische Alkalien werden die Ausgangsmaterialien wieder regeneriert. Das Kalksalz der S. „A" ist in W. swl., dasjenige der S. „B" ll., ebenso die Diazoverb. der S. „A" sehr swl., diejenige der S. „B" ll.; die Kombination der Diazoverb. der S. „A" mit R-Salz färbt Wolle scharlachrot, diejenige aus S. „B" orange. Die Eigenschaft der neuen Oxaminsulfosäuren, mit Nitrit in saurer Lsg. beständige Diazoverbb. zu liefern, gestattet die Darst. von Farbstoffen, welche eine Azogruppe der m-Toluylendiaminsulfosäuren mit solchen Farbstoffkomponenten enthalten, z. B. Naphtole, welche zur Kombination kohlensaurer oder kaustischer Alkalien bedürfen.

Kl. 12o. Nr. 121788 vom 20/12. 99. [19/6. 1901].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Acetaten aromatischer Aldehyde.* Unterwirft man Methylgruppen als Seitenketten enthaltende aromatische Verbb. bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid der Oxydation mit Chromsäure, so kann man die Methylgruppen auch mit Hilfe von Chromsäure unter vollständiger Vermeidung einer weitergehenden Oxydation in die Aldehydgruppe überführen; die zunächst gebildeten Aldehyde werden in statu nascendi esterifiziert und dadurch gegen zu weitgehende Oxydation geschützt. Aus den zum Teil schon bekannten Acetaten lassen sich die Aldehyde leicht regenerieren. Man trägt z. B. in die auf 0° gekühlte Mischung von Essigsäureanhydrid, Eg., Schwefelsäure und p-Nitrotoluol unter gutem Rühren die Chromsäure allmählich ein; gegen Ende der Rk. scheidet sich ein feines, weiſses Pulver und sodann eine zähe, grüngefärbte Substanz aus. Durch Eintragen der Reaktionsmasse auf Eis gewinnt man das *p-Nitrobenzaldehyddiacetat* als weiſse pulverige Substanz, die aus A. in scharfen, schief abgeschnittenen Prismen vom F. 125° krystallisiert; durch Verseifung erhält man daraus *p-Nitrobenzaldehyd* vom F. 106°. Aus *m-Xylol* gewinnt man in der angegebenen Weise *Isophtalaldehydtetracetat*, feine, nadelförmige Krystalle (aus Methylalkohol) vom F. 101°; durch Kochen mit verd. Salzsäure entsteht aus dem Tetracetat *Isophtalaldehyd* vom F. 89°. Ferner wird aus *o-Nitrotoluol* *o-Nitrobenzaldehyddiacetat* vom F. 87—88° und daraus weiter *o-Nitrobenzaldehyd* erhalten, o-Xylol liefert ein Tetracetat vom F. 126—127° des Phtalaldehyds. *p-Xylol* wird in ein Tetracetat vom F. 164—165° übergeführt, welches bei der Verseifung Terephtalaldehyd giebt.

Kl. 12o. Nr. 121974 vom 9/5. 99. [21/6. 1901].

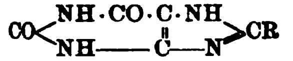
(Zus.-Pat. zu Nr. 109486 vom 12/2. 99.; frühere Zus.-Pat. Nr. 116089 und 117627; vergl. C. **1901**. I. 429.)

Franz Sachs, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus aromatischen Nitrosoverbindungen und Methylenverbindungen.* Bei dem Verf. der Patente 109486 und 116089 (C. **1900**. II. 408 und 1224) können die Nitroso-

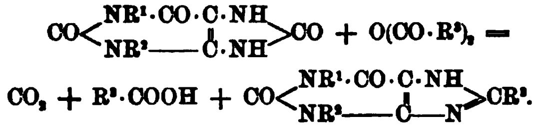
basen durch *Nitrosophenole* ersetzt werden. Die Rk. verläuft analog wie bei der Verwendung der p-Nitrosamine, sie tritt in manchen Fällen schon ohne Anwendung von Alkali ein. Das aus *Benzylcyanid* und *Nitrosophenol* in alkoh. Lsg. mit Hilfe von Natronlauge dargestellte Kondensationsprod. krystallisiert aus A. in braunen Nadeln, F. 155°; es ist unl. in W., ll. in A., Ä. etc.; beim Kochen mit verd. SS. entsteht Benzylcyanid und p-Amidophenol. Durch Erhitzen der alkoh. Lsg. von *Phenylmethylpyrazolon* mit *Nitrosophenol* entsteht ein Kondensationsprod., das ein braunes Pulver bildet, unl. im W., ll. in A. oder Eg. mit braunroter Farbe. Das durch Erhitzen von *Nitrosophenol* mit *Acetessigester* dargestellte Kondensationsprod. ist ein brauner Körper, den man aus verd. A. umkrystallisieren kann; er zers. sich gegen 245°, ist unl. in W., l. in A. und in Alkalien. Aus *Nitrosophenol* und *Cyanacetamid* wird durch Kondensation mit Hilfe von Soda ein dunkelbrauner Körper erhalten, der in W. unl. und l. in Alkalien ist. Die Kondensationsprodd. sollen als Ausgangsmaterialien für die Gewinnung von Farbstoffen und pharmazeutischen Präparaten dienen.

Kl. 12p. Nr. 121224 vom 30/12. 99. [4/6. 1901].

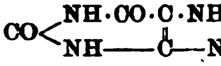
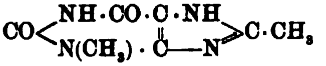
C. F. **Boehringer & Söhne**, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Homologen des Xanthins.* Die bisher nicht bekannten Homologen des Xanthins von der nebenstehenden Formel mit einem Alkylradikal am Kohlenstoffatom (8) können leicht gewonnen werden, wenn man Harnsäure oder deren Alkylderivate mit aliphatischen Säureanhydriden am Rückflußkühler



kocht oder im Druckgefäfs eventuell bei Ggw. von Pyridin, Chinolin oder Dimethylanilin erhitzt:



Die Rk. ist beendigt, wenn eine Probe des abgeschiedenen Prod. ammoniakalische Silberlsg. auch beim längeren Kochen nicht mehr reduziert. Das aus *Harnsäure* durch Einw. von Essigsäureanhydrid dargestellte *8-Methylxanthin* (I.) wird aus der wss.

I.  II. 

Lsg. des in feinen Nädelchen krystallisierenden Monokaliumsalzes durch Essigsäure oder verd. Mineralsäuren als farbloses, feinkörniges Pulver abgeschieden.

Das 8-Methylxanthin, $C_6H_6N_4O_2$, ist l. in ca. 3300 Teilen h. W. u. krystallisiert daraus beim langsamen Erkalten in kurzen Prismen oder Täfelchen; es ist ll. beim Erwärmen in verd. Mineralsäuren, aus der Lsg. in konz. Salzsäure krystallisiert beim Erkalten ein Hydrochlorat in farblosen, glänzenden Prismen, zersetzlich durch W. Aus der Lsg. in konz. Schwefelsäure wird 8-Methylxanthin durch W. nicht mehr gefällt. Ll. in Alkalien und Ammoniak; in der ammoniakalischen Lsg. entsteht mit Silbernitrat ein gelatinöses, farbloses Silbersalz, welches beim Kochen beständig ist. In verd. Salpetersäure gelöst, giebt das Methylxanthin mit Silbernitrat ein flockiges, farbloses Doppelsalz. Beim Behandeln mit Chlorwasser entsteht Murexid, während beim Eindampfen mit Salpetersäure (D. 1,4) ein schwach gelb gefärbter Rückstand hinterbleibt, der beim Erwärmen mit Kalilauge eine intensiv orange gefärbte Lsg. giebt.

Das 8-Methylxanthin färbt sich von 380° ab braun und zers. sich über 400°. Das aus *3-Methylharnsäure* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2726) dargestellte *3,8-Dimethylxanthin* (II.) krystallisiert aus siedendem W. in feinen, asbestartig verfilzten Nädelchen, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten, das bei 110° entweicht; es l. sich in 75 Teilen kochenden W. Ll. in verd. Alkalien und Ammoniak; auf Zusatz von

konz. Natronlauge scheidet sich ein in feinen Nädelchen krystallisierendes Natronsalz ab. Verd. Mineralsäuren nehmen (3,8)-Dimethylxanthin leicht auf; aus der Lsg. in verd. Salpetersäure fällt Silbernitrat ein in feinen Nädelchen krystallisierendes Doppelsalz. In der ammoniakalischen Lsg. erzeugt Silbernitrat ein gelatinöses, farbloses Silbersalz, welches beim Kochen beständig ist.

Das (3,8)-Dimethylxanthin färbt sich beim Erhitzen von 320° ab bräunlich und schm. gegen 350° unter Zers. Das aus *1,3-Dimethylharnsäure* dargestellte *1,3,8-Trimethylxanthin* (III.) von der Formel $C_8H_{10}N_4O_2$ krystallisiert in feinen, meist büschel-

III. $CO<\begin{matrix}N(CH_3)\cdot CO\cdot C\cdot NH \\ N(CH_3)\text{——}\overset{\|}{C}\text{—}N\end{matrix}>C\cdot CH_3$ IV. $CO<\begin{matrix}NH\cdot CO\cdot C\cdot NH \\ NH\text{——}\overset{\|}{C}\text{—}N\end{matrix}>C\cdot CH(CH_3)_2$

förmig verwachsenen Nadeln oder Prismen; l. in ca. 40 Teilen kochenden W., zl. in kochendem A., mäfsig l. in Ammoniak u. verd. Alkalien. Konz. Alkalilsgg. scheiden daraus sofort die in feinen Nädelchen krystallisierenden Alkalisalze ab. In verd. Mineralsäuren ll.; mit Silbernitrat entsteht in der salpetersauren Lsg. ein Doppelsalz, aus feinen Nädelchen bestehend. In ammoniakalischer Lsg. entsteht mit Silbernitrat ein gelatinöses, im Ammoniak swl. Silbersalz, welches beim Kochen völlig beständig ist. Das (1,3,8)-Trimethylxanthin schm. bei 325° zu einer schwach gefärbten Fl. und sublimiert beim höheren, vorsichtigen Erhitzen fast ohne Zers. in feinen, farblosen Nädelchen.

8-Äthylxanthin, $C_7H_8N_4O_2$, aus Harnsäure und Propionsäureanhydrid, ist l. in 850—900 Teilen kochendem W. und krystallisiert hieraus in kleinen, farblosen Täfelchen. Das 8-Äthylxanthin färbt sich beim Erhitzen von 350° ab bräunlich und zers. sich gegen 390° unter Aufschäumen. *8-Isopropylxanthin* (IV.) von der Zusammensetzung $C_8H_{10}N_4O_2$ stellt man aus *Harnsäure* und Isobuttersäureanhydrid dar, es ist l. in ca. 450 Teilen kochendem W. und krystallisiert daraus in kurzen, beiderseitig abgeschrägten Prismen. Beim Erhitzen färbt sich 8-Isopropylxanthin von 340° ab gelbbraun und schm. bei 380° unter Aufschäumen.

Kl. 12p. Nr. 121437 vom 13/11. 98. [6/6. 1901].

Leopold Sarason, Berlin, *Verfahren der Bearbeitung von Kleber und kleberhaltigem Material.* Um *Kleber* geruch- und geschmacklos und widerstandsfähig gegen hohe Temperatur, Lösungsmittel, Fäulnis und mechanische Angriffe zu machen, behandelt man den Kleber oder das kleberhaltige Material mit *Formaldehyd* in Gasform oder Lsg.

Kl. 12p. Nr. 121505 vom 8/8. 1900. [6/6. 1901].
(Zus.-Pat. zu Nr. 119506 vom 23/1. 1900; vgl. C. **1901**. I. 922.)

Firma E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Alkalimetallverbindungen cyklischer Amidoketone.* Wenn man auf die trockene ätherische Lsg. cyklischer Amidoketone entweder trockenes Alkalialkoholat oder seine ganz konz. alkoh. Lsg. in berechneter Menge einwirken läfst, so fällt das betreffende Alkalisalz des cyklischen Amidoketons endweder sofort oder nach kurzer Zeit ganz rein und ohne Beimengung von freiem Metall aus. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darstellung der Natriumverbindungen von *Tropinon*, *Vinyldiacetonamin* u. *Triacetonamin*, sowie der Kaliumverb. von Tropinon.

Kl. 12p. Nr. 121506 vom 26/8. 1900 [6/6. 1901].

Ernst Erdmann, Halle a./S., *Verfahren zur Darstellung neuer Basen aus Anhydroformaldehydanilin und seinen Homologen.* Trägt man *Anhydroformaldehydanilin* unter Umrühren in Eg. ein und sorgt durch Kühlung dafür, dafs die Temperatur 25° nicht übersteigt, so entsteht allmählich eine dicke, aber klare, gelbrote Lsg., aus der W. eine gelbe, amorphe Base fällt, welche in kochendem W. erweicht, beim Erkalten spröde wird und nach wiederholtem Auskochen mit W. und mit A., Trocknen und Pulverisieren ein gelbliches Pulver darstellt, das nach vorherigem Erweichen bei

120° schm. Der Analyse zufolge liegt *i-Anhydroformaldehydanilin*, $(C_7H_7N)_x$, vor; es ist unl. in A. und Ä., ll. in verd. Salzsäure mit gelber Farbe, liefert mit Essigsäureanhydrid eine Acetylverb. von der Zus., $[C_7H_6N(C_2H_3O)]_x$, und giebt bei energischer Reduktion (Dest. mit Zinkstaub) ein Gemenge von Anilin und p-Toluidin, so daß also nicht der gemäß Patentschrift 95184 (C. 98. I. 541) durch Einw. von konz. Salzsäure der Schwefelsäure auf Anhydroformaldehydanilin darstellbare Anhydroamidobenzylalkohol vorliegt. Für das i-Anhydroformaldehydanilin wird die Formel $C_6H_5NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : CH_2$, als wahrscheinlich bezeichnet. Das aus molekularen Mengen o-Toluidin und Formaldehyd in alkoh. Lsg. dargestellte ölige *Anhydroformaldehyd-o-toluidin* liefert analog wie die Anilinverb. *i-Anhydroformaldehyd-o-toluidin*, ein schwach gelbliches Pulver, das in kochendem W. dickflüssige Konsistenz annimmt und bei 110° völlig geschmolzen ist. Das *i-Anhydroformaldehyd-p-xylidin* wird aus der Eg.-Lsg. durch Sodalsg. ausgefällt und von etwas als Nebenprod. entstandenen flüchtigem Öl durch Abtreiben mit W.-Dampf befreit, es ist ein schwach gefärbtes Pulver, das schon bei 85—90° schm.

Die i-Anhydroformaldehydbasen nehmen in saurer Lsg. noch ein Molekül Formaldehyd auf, aus i-Anhydroformaldehydanilin entsteht hierbei eine Base von der Zus. $C_{29}H_{28}N_4O$. Diese Basen werden durch Soda als voluminöser Nd. gefällt, der beim Kochen meist pulverig und leicht filtrierbar wird. In trockenem Zustande erhitzt, besitzen die Basen entweder keinen F. wie z. B. das aus i-Anhydroformaldehydanilin dargestellte Prod., oder einen erheblich höheren F. als die Ausgangsmaterialien. Wie diese sind sie in verd. Salzsäure l., werden aber durch überschüssige Salzsäure als salzsaure Salze gefällt. Bei der Darst. der neuen Basen kann man auch direkt die rohe essigsaure Lsg. der i-Anhydroformaldehydbasen mit Formaldehyd behandeln. Die erwähnten neuen Basen bilden in saurer Lsg. mit den substantiven Baumwollfarbstoffen Lacke von großer Schönheit und guter Säureechtheit.

Kl. 12p Nr. 121866 vom 8/10. 99. [20/6. 1901].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a./Rh., *Verfahren zur Darstellung luftbeständiger Kohlensäurederivate des Indigweiß.* Durch Behandlung von Salzen des *Indigweiß* mit Chloriden der Kohlensäure, sowohl mit *Phosgen* als auch mit *Chlorkohlensäureestern*, gelangt man zu den bisher unbekannten Kohlensäurederivaten des Indigweiß, welche vollkommen luftbeständig sind, sich also ohne, daß Oxydation stattfindet, auf dem W.-Bad trocknen lassen, während sie sich durch verseifende Mittel, z. B. Natronlauge, wieder in Indigweiß, bezw. dessen Salze zurückverwandeln lassen. Infolge dieses Verhaltens eignen sie sich sowohl zur Verwendung in der Küpenfärberei als auch insbesondere zum Indigodruck. Zur Darst. der genannten Verbb. löst oder suspendiert man die Salze des Indigweiß — bezw. letzteres selbst in Ggw. von Alkalien, alkalischen Erden u. dergl. — und behandelt alsdann mit Phosgen, bezw. Chlorkohlensäureestern. Kocht man das Rk.-Prod. aus Chlorkohlenäthylester und Indigweißalkali mit A. aus, so hinterbleibt ein Ester von asbestartigem Aussehen, der, aus h. Aceton umkrystallisiert bei 257—259° schm.; aus der alkoh. Lsg. krystallisiert beim Erkalten ein zweiter Ester in feinen weißen Nadeln, F. 110—112°, welche in kaltem Aceton und Ä. zll. Aus den Mutterlaugen erhält man durch Abdestillieren des A. einen rotgefärbten, amorphen Körper, der bis jetzt nicht krystallisiert und farblos erhalten werden konnte.

Kl. 12q Nr. 121287 vom 21/7. 1900. [6/6. 1901].

Daniel Vorländer und **Rudolf Freiherr von Schilling**, Halle a. S., *Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin-o-carbonsäure.* Phenylglycin-o-carbonsäure wird erhalten, indem man *o-Tolylglycin* am Stickstoff nitrosiert, das entstandene *Nitroso-o-tolylglycin* oxydiert, wobei das Nitrosyl die stickstoffhaltige Seitenkette bei der Oxydation schützt, und aus der so erhaltenen *Nitrosophenylglycin-o-carbonsäure* (F. 120°, identisch mit der, welche durch Nitrosierung der Phenylglycin-o-carbonsäure

erhalten wird) das Nitrosyl durch Reduktionsmittel oder alkoholische Salzsäure abspaltet und dadurch in Phenylglycin-o-carbonsäure überführt, was wesentlich ist, da die Nitrosophenylglycin-o-carbonsäure nicht in derselben Weise wie Acylphenylglycin-o-carbonsäure direkt in Indoxyl oder Indoxylderivate übergeführt werden kann. Vor der Verwendung der letzteren S. hat die Nitrosylverb. aber den Vorteil, dafs das Nitrosyl sich bei niederer Temperatur mit Tolylglycin vereinigt, und zwar ohne Nebenrkk. und ohne Zers. unter Kohlensäureabspaltung, welche beim Acetylieren und Benzoylieren des o-Tolylglycins eintritt. Die Oxydation des Nitroso-o-tolylglycins geht glatt nach folgendem Schema:

$$C_6H_4{<}^{N\cdot(NO)\cdot(CH_2\cdot COOH)}_{CH_3} \longrightarrow C_6H_4{<}^{N\cdot(NO)(CH_2\cdot COOH)}_{COOH}.$$

Kl. 12q. Nr. 121683 vom 31/7. 1900. [19/6. 1901].
(Zus.-Pat. zu Nr. 117471 vom 14/11. 99.; vgl. C. **1901**. I. 349.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von mono- und dialkylierten aromatischen Aminen.* In analoger Weise, wie Ammoniak gemäfs dem Hauptpatent, wirken auch primäre oder sekundäre Amine der Fettreihe auf die *Schwefligsäureester der Phenole* der Patentschrift 115335 von der Formel $R\cdot O\cdot SO_2Me$, worin R ein Radikal sowohl der Benzol- wie der Naphtalinreihe bedeuten kann, und welche sowohl aus den aromatischen Hydroxylverbb., als auch aus den Amidoverbb. durch Einw. von Sulfiten erhalten werden können, unter B. der aromatischen Mono- u. Dialkylamine ein.

Das vorliegende, sich hierauf gründende Verf. der Überführung der Phenole in die aromatischen Mono- und Dialkylamine schliefst sich daher eng an das des Patentes 117471 an, indem man das dort verwendete Ammoniumsulfit durch das Sulfit eines Amins u. das Ammoniak durch das Amin selbst ersetzt. Auch kann man in der Weise verfahren, dafs man zunächst aus dem Phenol mittels irgend eines Sulfits, z. B. Natriumbisulfit, den Schwefligsäureester darstellt und dann den letzteren mit einem Amin behandelt.

Beschrieben ist die Darst. 1. der *Monomethylnaphtionsäure* durch Erhitzen von α_1-α_2-naphtolsulfosaurem Natrium mit *Monomethylaminsulfitlösung* u. *Monomethylaminlösung* im Autoklaven auf 150°. Es kann natürlich auch zuerst der Schwefligsäureester der Naphtolsulfosäure dargestellt und dieser durch Behandeln mit Monomethylamin in die Monomethylnaphtionsäure übergeführt werden. — 2. *Monomethyl-β_1-β_3-naphtylaminsulfosäure*, durch Erhitzen von β_1-β_3-naphtolsulfosaurem Natrium mit Monomethylaminsulfitlsg. u. Monomethylaminlsg. im Autoklaven auf 125°; das Salz derselben scheidet sich in Form von asbestähnlichen Krystallen ab. — 3. *Dimethyl-m-amidophenol*, durch Erhitzen von Resorcin mit Dimethylaminsulfit- und Dimethylaminlsg. im Autoklaven auf 125°; liefert beim Zusammenschmelzen mit Phtalsäureanhydrid Rhodamin.

Kl. 22a. Nr. 119828 vom 1/2. 1901. [31/5. 1901].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen aus Acetyl-β_1-amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure.* Rote bis blaurote Farbstoffe von grofser Verwandtschaft zur Faser und sehr guter Säureechtheit werden erhalten, wenn man die Diazoverbb. der Naphtylamine auf die in der Amidogruppe acetylierte β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure einwirken läfst. Letztere S. erhält man, wenn man eine mäfsig w. Lsg. des Natriumsalzes der β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure mit etwas mehr als 1 Mol. Essigsäureanhydrid versetzt.

Im Gegensatz zur *β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure* ist diese S. leicht in W. l. und wird auch von h. A. in merklichen Mengen aufgenommen. Während die Lsg. der Salze der nicht acetylierten S. bekanntlich eine schön violette Fluoreszenz zeigen, fluoreszieren diejenigen der acetylierten S. nicht. Das Natriumsalz dieser S. ist sll. in W., läfst sich jedoch aussalzen. Das Barium- u. Calciumsalz zeigen eine mittlere

Löslichkeit; sie können aus W. umkrystallisiert werden. Im Gegensatz zu der nicht acetylierten S., welche bekanntlich eine charakteristische Diazoverb. liefert, die beim Behandeln mit Sodalsg. eine intensive Färbung giebt, bleibt diese S. bei der Einw. salpetriger S. unverändert.

Kl. 22a. Nr. 121226 vom 1/2. 1900. [4/6. 1901].

K. Oehler, Offenbach a. M., *Verfahren zur Darstellung substantiver Disazofarbstoffe aus Diazosulfonaphtolsulfosäuren.* Die durch Einlaufenlassen der Diazoverbb. von *Amidonaphtolsulfosäuren* in eine neutrale oder schwach essigsaure Lsg. der berechneten Menge Natriumsulfit erhaltenen Diazosulfonaphtolsulfosäuren liefern mit Tetrazoverbb. von p-Diaminen (Benzidin, Dianisidin) einfache oder gemischte Farbstoffe, welche ungebeizte Baumwolle leicht und sehr gleichmäfsig, zum Teil in sehr reinen Nüancen, anfärben. Dabei hat sich gezeigt, dafs sich die Diazosulfonaphtolsulfosäuren mit den Tetrazoverbb. der p-Diamine auch zu leicht weiter kombinierbaren Zwischenprodd. vereinigen lassen.

Kl. 22a. Nr. 121421 vom 25/1. 1900. [1/6. 1901].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen mit β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure in Endstellung.* Die durch Vereinigung der Diazoverb. des Acidyl-p-phenylendiamins mit α_1-Naphtylamin-β_3- oder -β_4-sulfosäure erhaltenen Amidoazofarbstoffe werden weiter diazotiert, mit einem zweiten Molekül einer dieser SS. vereinigt, nochmals weiter diazotiert u. mit β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure gekuppelt, worauf zum Schlufs die Acidylgruppe abgespalten wird. Die so erhaltenen Farbstoffe färben Baumwolle in sehr klaren blauen Nüancen von hoher Lichtechtheit und sind auch vorzüglich für Halbwolle geeignet.

Kl. 22a. Nr. 121867 vom 31/1. 1900. [20/6. 1901].
(Zus.-Pat. zu Nr. 121421 vom 25/1. 1900; vgl. vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen mit β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure in Endstellung.* Das Verf. des Hauptpatents wird, ohne den Effekt wesentlich zu ändern, dahin abgeändert, dafs man an Stelle der daselbst verwendeten Diazoverb. des Acidyl-p-phenylendiamins andere Diazoverbb. mit α_1-Naphtylamin-β_3- oder β_4-sulfosäure, bezw. α-Naphtylamin selbst zu einem Amidoazofarbstoff vereinigt, diesen weiter diazotiert, mit einem zweiten Molekül einer dieser SS., bezw. α-Naphtylamin kombiniert, nochmals weiter diazotiert u. mit β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure kuppelt. — Von den nach dem Verf. des Patents 114248 (vgl. C. **1900**. II. 997) erhältlichen sekundären Disazofarbstoffen, welche zwar ebenfalls die β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure als Endkomponente, dagegen statt zweier Moleküle Cleve'scher SS. nur ein Molekül dieser SS. in Mittelstellung enthalten, zeichnen sich diese Trisazofarbstoffe durch ihre erheblich blaueren Nüancen u. eine höhere Lichtechtheit aus.

Kl. 22a. Nr. 121868 vom 10/2. 1900. [20/6. 1901].
(Zus.-Pat. zu Nr. 121421 vom 25/1. 1900;
vgl. I. Zus.-Pat. 121467, vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen mit in der Amidogruppe substituierten Derivaten der β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure in Endstellung.* Ohne wesentliche Änderung des Effekts läfst sich in dem Verf. des Haupt- u. des I. Zusatzpatents die β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure durch in der Amidogruppe substituierte Derivate dieser S. ersetzen. Als solche kommen in Betracht: Die Alkyl- u. Alphylderivate, die Acetylverb. und das Glycin dieser S. In der Patentschrift 95624 (vgl. C. **98**. I. 816) sind bereits sekundäre Disazofarbstoffe mit einer substituierten β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure in Endstellung beschrieben. Vor diesen Disazofarbstoffen zeichnen sich

die nach dem vorliegenden Verf. hergestellten Trisazofarbstoffe durch schönere blaue Nüancen u. eine gröfsere Lichtechtheit aus.

Kl. 22a. Nr. 121438 vom 24/6. 98. [7/6. 1901].
Zus.-Pat. zu Nr. 109424 vom 2/4. 98.; vgl. C. **1900**. II. 298.)

K. Oehler, Offenbach a. M., *Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus m-Phenylen-, bezw. m-Toluylendiamin.* Besonders wertvolle schwarze, an Stelle der grünstichigblauen Farbstoffe des Hauptpatents, werden erhalten, wenn man in dem Verf. desselben die dort benutzte Toluylendiaminsulfosäure durch die äquivalente Menge m-Phenylen-, bezw. Toluylendiamin ersetzt.

Kl. 22a. Nr. 121667 vom 2/11. 98. [12/6. 1901].

Farbwerk Mühlheim, vorm. A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. M., *Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen für Baumwolle mittels α_1-α_2-Naphtylendiamin.* Disazofarbstoffe, welche sich vom α_1-α_2-Naphtylendiamin ableiten, werden erhalten, wenn Farbstoffe des Typus $C_{10}H_6<^{(\alpha_1)NH_2}_{(\alpha_2)N=N-X}$ (wo X α_1-α_2—, β_1-β_4— oder β_1-β_3 Naphtolsufosäuren bedeutet) diazotiert und in konz. Lsg. bei Ggw. von Salz mit α_1-Naphtylamin-β_3- oder β_4-monosulfosäure kombiniert werden. Durch das Arbeiten in konz. Lsg. bei Ggw. von Salz erreicht man, dafs die Farbstoffe sich unmittelbar nach ihrer B. ausscheiden, was für das Verf. wesentlich ist. Man arbeitet beispielsweise wie folgt.

Der aus molekularen Mengen p-Amidoacetnaphtalid und α-Naphtol-β_4-sulfosäure erhaltene u. durch Kochen mit Natronlauge verseifte Farbstoff wird aus der alkal. Lsg. durch Salzsäure in fein verteilter Form ausgefällt u. durch allmählichen Zusatz von Nitrit in stark angesäuerter Fl. diazotiert. Die braune Diazoverb. wird hierauf abfiltriert, mit Kochsalz zu einem Brei verrührt, die frei Mineralsäure durch Natriumacetat abgestumpft und eine dem verbrauchten Nitrit entsprechende Menge des Natronsalzes der Cleve-S. in konz. wss. Lsg. zugesetzt. Nach längerem Rühren in der Kälte ist der Farbstoff fertig gebildet; er wird abfiltriert und zur Reinigung in kochendem W. unter Zusatz von Soda gelöst und wieder ausgesalzen. Die Mutterlaugen zeigen eine dunkelrote Färbung. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle blau; durch Diazotierung und Entw. mit β-Naphtol auf der Faser erhält man ein reines und echtes Blau. In analoger Weise wird unter Anwendung anderer Naphtolsulfosäuren verfahren.

Kl. 22b. Nr. 121155 vom 19/7. 1900. [1/6. 1901].
(Zus.-Pat. zu Nr. 111866 vom 22/8. 99.)

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Nitroderivaten der Alphylamidoanthrachinonsulfosäuren.* Gemäfs Patentschrift 111866 lassen sich die Dialphyldiamidoanthrachinone durch Behandeln mit Salpetersäure, Salpeterschwefelsäure oder sonstigen Nitrierungsmitteln in Nitrokörper überführen. Es wurde nun gefunden, dafs auch Sulfosäuren von Alphylamido-(Alphylido-)anthrachinonen, und zwar sowohl diejenigen der Dialphyldiamidoanthrachinone als auch solche von Monoalphylamidoanthrachinonen beim Nitrieren Nitroderivate liefern. Diese Nitroprod. sind wasserlösliche Körper, welche sowohl direkt als Farbstoffe Verwendung finden, als auch in verschiedenster Richtung als Ausgangsmaterialien zur Darst. neuer wertvoller Farbstoffe dienen können. Die Patentschrift beschreibt die Darst. des Nitroproduktes:

1. aus *β-Anilidoanthrachinonmonosulfosäure* (Pat. 113011, vgl. C. **1900**. II. 464),
2. aus *α-p-Toluidoanthrachinonsulfosäure*, welche durch Sulfieren des durch Kondensation von α-Nitroanthrachinon mit p-Toluidin dargestellten *α-p-Toluidoanthrachinons* erhalten wird. Sie stellt in trockenem Zustande ein schokoladebraunes Pulver dar, welches in W. und Eg. leicht, in A. mit kirschroter Farbe zll., in Bzl. fast unl. ist. Die kirschrote Farbe der wss. Lsg. ändert sich auf Zusatz von Alkalien

und Alkalicarbonaten nicht merklich. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist grün und wird auf Zusatz von Borsäure blau. Chromgebeizte und ungebeizte Wolle färbt sie in bläulich roten Nüancen an,

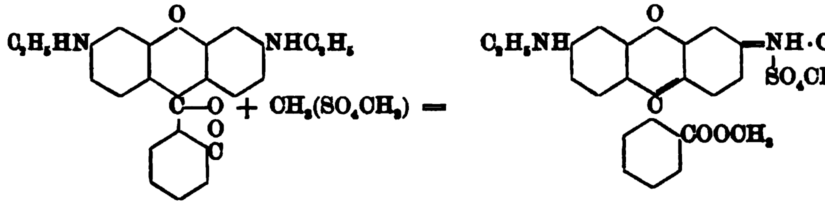
3. aus *1,5-Di-p-toluidoanthrachinonsulfosäure* erhalten gemäfs Beispiel 1. der Patentschrift 108274 (vgl. C. **1900.** I. 1081).

Kl. 22b. Nr. 121200 vom 28/5. 99. [3/6. 1901].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Alkylierung von Dialkylrhodaminen.* Die bekannte Überführung der Dialkylrhodamine in die *Dialkylrhodaminalkylester (Rhodamin 6 G)* (mittels Alkohols und Säure oder mittels Halogenalkyl) läfst sich auch durch Einw. des p-Toluolsulfosäurealkylesters auf die Dialkylrhodaminbase erreichen, eine B. von Trialkylrhodamin wird dabei nicht bewirkt.

Kl. 22b. Nr. 121201 vom 20/5. 99. [3/6. 1901].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Alkylierung von Dialkylrhodaminen.* Die bekannte Überführung der Dialkylrhodamine in die Dialkylrhodaminalkylester (vgl. vorstehend) läfst sich auch durch Einw. der *Alkylester von Alkylschwefelsäuren*, z. B. des *Methylesters der Methylschwefelsäure (Dimethylsulfat)* mit oder ohne Zusatz von Alkali auf die Dialkylrhodaminbase erreichen. Eine B. von Tri-, bezw. Tetraalkylrhodaminen wird auch hier nicht bewirkt. Die Einw. der Alkylschwefelsäurealkylester auf Dialkylrhodaminbase verläuft nach der Gleichung:



Kl. 22b. Nr. 121528 vom 4/11. 98. [5/6. 1901].
(Zus.-Pat. zu Nr. 109261 vom 18/10. 98.;
vgl. I. Zus.-Pat. 120898; C. **1901.** I. 1255.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe.* In dem Verf. des Hauptpatents können die dort genannten Halogensubstitutionsprodd. der dialphylierten Diamidoanthrachinone auch durch das *Tetrabrom-1-5-diamidoanthrachinon* der franz. Patentschrift 292271 ersetzt werden, indem man dies mit primären aromatischen Aminen in Rk. bringt. Die neuen Prodd. sind im allgemeinen nicht direkt zum Färben anwendbar, sie können jedoch durch Sulfierung leicht in wertvolle, wasserlösliche Farbstoffe übergeführt werden, welche sowohl gebeizte als auch ungebeizte animalische Faser in lebhaften blauen bis grünen Tönen verschiedener Nüance anfärben. Die Färbungen zeigen einen hervorragenden Grad von Walk- und Lichtechtheit. Die Prodd. aus Tetrabromdiamidoanthrachinon und Anilin, bezw. p-Toluidin stellen stahlblaue (event. spiefsförmige) Krystalle dar; das aus p-Phenylendiamin ist ein krystallinischer Körper.

Kl. 22b. Nr. 121684 vom 16/12. 98. [11/6. 1901].
(Zus.-Pat. zu Nr. 116546 vom 19/10. 98.; vgl. C. **1901.** I. 75.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren von Anthracenfarbstoffen.* In gleicher Weise wie die Kondensationsprodd. aus halogensubstituierten Dialphyldiamidoanthrachinonen und aromatischen Aminen lassen sich gemäfs dem Verfahren des Hauptpatents auch die Kondensationsprodd. der vorstehenden Patentschrift 121528 durch Behandeln mit

den im Hauptpatent genannten Sulfierungsmitteln in Sulfosäuren überführen. Die so erhaltenen Sulfosäuren färben sowohl chromgebeizte als auch ungebeizte Wolle meist in blauen bis grünblauen Tönen an; das Färben der ungebeizten Wolle in saurem Bade u. nachträgliche Behandlung mit Metallbeizen liefert ähnliche Resultate.

Kl. 22b. Nr. 121685 vom 2/4. 99. [8/6. 1901].
(Zus.-Pat. zu Nr. 116546 vom 19/10. 99.;
vgl. I. Zus.-Pat. 121684 vorstehend.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren von Anthracenfarbstoffen.* In gleicher Weise wie die Kondensationsprodd. aus halogensubstituierten Dialphyldiamidoanthrachinonen und aromatischen Aminen lassen sich auch die Farbstoffe, welche gemäfs der Patentschrift 120898 (vgl. C. **1901**. I. 1255) aus dem durch Behandeln von 1,5-Diamidoanthrachinon oder rohem Diamidoanthrachinon mit Chlor erhaltenen, in Eg. wl. Chlorsubstitutionsprodd. und primären aromatischen Aminen entstehen, gemäfs dem Verf. des Hauptpatents durch Behandlung mit den dort genannten Sulfierungsmitteln in Sulfosäuren überführen, welch' letztere chromgebeizte Wolle in grünblauen bis grünen Tönen anfärben. Das Färben der ungebeizten Wolle in saurem Bade und nachträgliche Behandlung mit Metallbeizen liefert ähnliche Resultate.

Kl. 22b Nr. 121686 vom 30/11. 1900. [10/6. 1901].

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung hydroxylierter Akridine.* Durch Behandeln des *Tetraamidoditolylmethans*, welches aus m-Toluylendiamin und Formaldehyd erhalten wird, mit Mineralsäuren erhält man bekanntlich (vergl. die Patentschrift 52324 Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 715 und C. **90**. II. 864) das *2·7-Diamido-3·6-dimethylakridin.* Es wurde nun gefunden, dafs dieser Körper bei stärkerer Einw. von Mineralsäuren (Erhitzen auf 180—200, bezw. 220°) successive die Amidogruppen gegen Hydroxyl austauscht. Man erhält so das bisher unbekannte *2·7-Amidooxy-3·6-dimethylakridin* und das in der Patentschrift 120466 (vergl. **1901**. I. 1130) beschriebene *2·7-Dioxy-3·6-dimethylakridin.* Es versteht sich, dafs man bei der Herst. dieser Körper direkt vom Tetraamidoditolylmethan ausgehen und die Ringschliefsung und Ammoniakabspaltung in einer Operation vereinigen kann. Das erstere krystallisiert in gelbbraunen Nadeln. Es löst sich in verd. Mineralsäuren leicht in der Wärme mit gelbbrauner Farbe und schwach grüner Fluoreszenz, in verd. Natronlauge löst es sich mit gelber Farbe. Das Natronsalz ist z. swl. und wird aus der wss. Lsg. durch Kochsalz amorph gefällt. In A. löst sich das Amidooxyakridin mit gelbbrauner Farbe und prachtvoll dunkelgrüner Fluoreszenz). Der Farbstoff färbt tanningebeizte Baumwolle sowie Leder grünlich gelb.

Kl. 22b. Nr. 121836 vom 18/12. 1900. [15/6. 1901].

Joh. Rud. Geigy & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung blauer alkalischer Farbstoffe der Triphenylmethanreihe.* Ersetzt man in dem Verf. der Patentschrift 88085 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. R. 821 u. C. **96**. II. 1144) die mit den Hydrosulfosäuren zu kondensierenden Sulfosäuren alkylierter aromatischer Amine durch *m-Chlordiäthyl-* oder *m-Chlordimethylanilin*, so erhält man an Stelle derartigen typischen Säurefarbstoffe kräftig neutral färbende, wertvolle blaue Wollfarbstoffe.

Kl. 22c. Nr. 121610 vom 11/7. 99. [6/6. 1901].

Friedrich Schaar-Rosenberg, Lübeck, *Verfahren zur Darstellung blauer Beizenfarbstoffe aus Nitrosodialkyl-m-amidophenolen. Nitrosodialkyl-m-amidophenolchlorhydrat* wird in essigsaurer Lsg. mit Aminsalzen (Chlorhydraten) oder Phenolen oder deren Derivaten der Benzolreihe (Anilinchlorhydrat, p-Amidophenol, Pyrogallol, Salicylsäure oder dgl.) mit Ausschlufs derjenigen Amidophenolderivate, welche eine Carboxyl-

gruppe in o-Stellung zur Hydroxylgruppe enthalten, erhitzt. Die erhaltenen Farbstoffe färben chromgebeizte Wolle rein blau. Auch durch Erhitzen von Nitrosodimethyl-m-amidophenolchlorhydrat allein in essigsaurer Lösung wird, nur in etwas längerer Zeit, ein Farbstoff von wesentlich gleichen Eigenschaften wie die obigen erhalten.

Kl. 22a. Nr. 121462 vom 1/11. 1900. [7/6. 1901].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffs.* Das gemäfs der Patentschrift 113515 (vgl. C. **1900**. II. 796) beim Verschmelzen mit Schwefel u. Schwefelalkali einen grünschwarz färbenden Farbstoff liefernde Dinitrochlordiphenylamin bestimmter Konstitution liefert einen violettschwarz färbenden Farbstoff, wenn die Einw. von Schwefel und Schwefelalkali in einer siedenden wss. Lsg. erfolgt.

Kl. 22a. Nr. 121463 vom 27/11. 1900. [7/6. 1901].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines direkt färbenden schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffs aus Azimidonitrobenzol.* Unterwirft man Azimidonitrobenzol der Schwefel-Schwefelalkalischmelze, so wird ein Farbstoff erhalten, welcher auf ungebeizter Baumwolle kräftige olive Töne von bemerkenswerter Echtheit erzeugt.

Kl. 22a. Nr. 121687 vom 9/6. 1900. [8/6. 1901].

Chemische Fabrik von Heyden, Aktien-Gesellschaft, Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Darstellung von Baumwollfarbstoffen aus Dinitrophenylamidooxynaphtoësäuren.* Kondensiert man *Amido-α-*, bezw. *-β-oxynaphtoësäure* mit *1,3-Dinitro-4-chlorbenzol*, so erhält man Dinitrophenylamidooxynaphtoësäure, welche vorgebeizte Wolle braun färben. Verschmilzt man diese Zwischenprodukte mit Schwefel und Schwefelnatrium oder ähnlich wirkenden Substanzen, so erhält man Farbstoffe, welche die Eigenschaft besitzen, ungebeizte Baumwolle bräunlichrot anzufärben. Durch Nachbehandeln dieser Färbungen mit Kupfer-, bezw. Chromsalzen wird der Ton mehr oder minder nach braun hin verändert. Man kann die Nüancen u. Stärke der Farbstoffe durch Veränderungen in den Mengenverhältnissen der Schmelzingredienzen, der Schmelztemperatur u. der Zeit des Erhitzens abändern.

Kl. 22a. Nr. 122047 vom 29/11. 98. [20/6. 1901].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von violetten Baumwollfarbstoffen.* Wird das Verf. gemäfs Patentschrift 113335 (vergl. C. **1900**. II. 656) in Ggw. von Zink oder Zinkverbb. ausgeführt, so wird die B. braun färbender Nebenprodd. vermieden, u. die entstehenden Rohschmelzen färben als solche bereits Baumwolle direkt in licht- u. alkaliechten violetten Nüancen, so dafs die Reinigungsoperationen gemäfs Patentschrift 113335 fortfallen. Die Prodd. sind zum Unterschied von denjenigen genannter Patentschrift schon ohne Zusatz von Schwefelalkali in W. l.

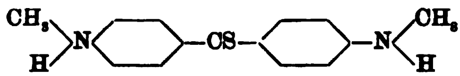
Kl. 22e. Nr. 121688 vom 25/1. 99. [12/6. 1901].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung gelber Farbstoffe.* Die bei dem Verf. gemäfs Patentschrift 48731 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. Ref. 788 u. C. **90**. I. 416) sich ergebenden alkalilösl. Nebenprodd. sauren Charakters, welche sich nach Abscheidung der Rhodaminbase aus der Rohschmelze in der alkal. Mutterlauge vorfinden und durch SS. ausgeschieden werden können, ergeben Farbstoffe, welche tannierte Baumwolle in schönen gelben Tönen anfärben, wenn man sie, zweckmäfsig nach vorausgegangener Einw. von Alkali, mit alkoh. Salzsäure behandelt. Die Wirkung des Alkalis besteht u. a. darin, dafs es noch vorhandenes Rhodamin zerstört.

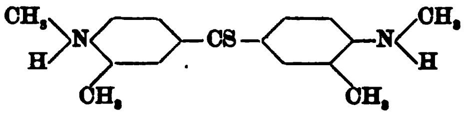
Kl. 22e. Nr. 121837 vom 21/7. 1900. [15/6. 1901].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung roter bis violetter basischer Farbstoffe.* In gleicher Weise wie die Aldehyde sich mit *Methylketol* (α-Methylindol, E. Fischer, Liebig's Ann. **242**. 372 ff.) leicht kondensieren, verbinden sich auch gewisse, dort nicht genannte Ketone der aromatischen Reihe, nämlich diejenigen vom Typus des p-Diamidobenzophenons in Ggw. von Mineralsäuren leicht und glatt zu wertvollen u. klaren, roten bis violetten basischen Farbstoffen. An Stelle der Ketone können auch die entsprechenden Thioketone, bezw. Auramine verwendet werden. Ebenso kann man an Stelle der Ketone auch die entsprechenden Hydrole mit Methylketol kondensieren und die hierbei zunächst entstehenden Leukoverbb. zu Farbstoffen oxydieren. Folgende Prodd. sind besonders gute Ausgangsmaterialien:

1. p-Diamidobenzophenon, 2. Tetramethyldiamidobenzophenon, 3. Tetraäthyldiamidobenzophenon, 4. Tetramethyldiamidothiobenzophenon, 5. Tetraäthyldiamidothiobenzophenon (4. u. 5. darstellbar z. B. nach dem Verf. der Patentschrift 57 963 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **91**. R. 845 und C. **91**. II. 888) oder aus den entsprechenden Auraminen auf die Ber. Dtsch chem. Ges. **20**. 2857 oder 3267 angegebene Weise), 6. das Thioketon der Formel:



[darstellbar aus den Auraminen der Patentschrift 68 011 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. R. 563 und C. **93**. II. 311) auf die Ber. Dtsch chem. Ges **20**. 2857 oder 3267 angegebene Weise], 7. das Thioketon der Formel:



(darstellbar aus den Auraminen G des Handels auf die Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2857 oder 3267 angegebene Weise), 8. das Auramin des Handels, 9. das Auramin der Patentschrift 68 011, 10. das Auramin G des Handels, 11. Tetramethyldiamidobenzhydrol, 11. Tetraäthyldiamidobenzhydrol.

Kl. 30i. Nr. 121578 vom 27/8. 99. [20/6. 1901].

Vincenzo Cervello, Palermo, *Verfahren zur Verflüchtigung von Desinfektionsmitteln (Heilmitteln) in bestimmten Mengenverhältnissen.* Die Verdampfung der betreffenden Mittel wird auf einem mit Rückflufskühler versehenen Wasserbade vorgenommen, um eine bestimmte Menge des Mittels in einem bestimmten Zeitraum unter Vermeidung der Vermischung des Wasserdampfes mit dem Mittel zu verflüchtigen.

Kl. 30i. Nr. 121656 vom 22/11. 98. [10/6. 1901].

Max Emmel, München, *Verfahren zur Herstellung in Wasser leicht auflösbarer, Metalle nicht angreifender Quecksilbersalzpräparate.* Quecksilbersalze, wie Quecksilbercyanid, Quecksilberoxycyanid, Quecksilberparaphenolsulfonat werden mit einfachen oder doppelkohlensauren Alkalien vermischt; hierdurch wird eine aufserordentlich leichte Löslichkeit dieser Salze in W. erreicht, ohne dafs die Mischungen beim Sterilisieren von Instrumenten mit denselben letztere angreifen.

Schlufs der Redaktion: den 17. Juni 1901.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

24. Juni 1901.

12r. B. 27723. **Destillation**, Ofen zur trockenen —, insbesondere von Maiskolben. Anton Basch, Szaploncza, Eduard Sommer und Josef Györgyossy, Temesvár, Albert Stiassny, Körmöczbánya, Ung., u. Johann Chlebus, Ober-Zuckau, Post Teschen, Östr.-Schlesien. 24/9. 1900.

22a. B. 27684. **Monoazofarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines violetten — aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-β_4-disulfosäure. Zusatz zur Anm. B 27216. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 15/9. 1900.

22d. S. 13824. **Farbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direkt färbenden schwefelhaltigen —. Société anonyme des matières colorantes et produits chemiques de St. Denis, Paris. 21/2. 99.

22f. H. 24868. **Metallbronzefarben**, Verfahren und Maschine zum Glanzieren von pulverisierten —. Friedrich Haenle, Pasing b. München. 10/11. 1900.

22g. B. 28341. Verfahren zur Herstellung von beim Erwärmen dauernd sichtbar werdenden Bildern. Eduard Büttner & Co., Berlin. 4/1. 1901.

40a. C. 9447. **Zink**, Verfahren zur Gewinnung von — aus zink- und baryumhaltigen Kupferschlacken. Chemische Fabrik Innerste-Thal, Langelsheim a. H. 24/11. 1900.

53i. H. 24070. **Eiweiss**, Verfahren zur Gewinnung entfärbten —. Zus. z. Pat. 114412. Dr. Wilhelm Holtschmidt, Bonn a. Rh. 18/5. 1900.

27. Juni 1901.

12i. J. 5764. **Erdalkali-Superoxydhydrate**, Verfahren der Darstellung von —. George François Jaubert, Paris. 13/6. 1900.

12i. B. 28857. **Oxyde**, Verfahren zur Darstellung von —, insbesondere ätzenden Oxyden aus den betreffenden Haloid- od. Sauerstoffsalzen; Zus. z. Anm. B. 27509. Dr. Eduard R. Besemfelder, Charlottenburg. 16/3. 1901.

12l. S. 14775. **Kaliummagnesiumcarbonat**, Verfahren zur Reinigung des nach dem Magnesiaverfahren dargestellten —. Salzbergwerk Neu-Stassfurt, Neu-Stassfurt b. Stassfurt. 23/3. 1901.

12o. B. 23924. **Kohlenwasserstoffe**, Verfahren zur Herstellung von — der Benzol-, Naphtalin- und Anthracenreihe aus Metallcarbiden. Charles Schenck Bradley, Avon, Grfsch. Livingston und Charles Borrows Jacobs, East-Orange, Grfsch. Essex, V. St. A. 15/12. 98.

12o. H. 24200. **Jonon**, Verfahren zur Trennung von — und Janthon. Haarmann & Reimer, Holzminden. 11/6. 1900.

12p. F. 13191. **Pyrazolonderivate**, Verfahren zur Darstellung von freie Hydroxylgruppen enthaltenden — der Naphtalinreihe. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 11/8. 1900.

12p. G. 15258. **α-Isatinanilid**, Verfahren zur Darstellung einer Schwefligsäureverbindung des —. Joh. Rud. Geigy & Cie., Basel 18/1. 1901.

12q. K. 19953. **Monoalphyl-α_1-Naphtylamin-α_4-sulfosäuren**, Verfahren zur Darstellung der —. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 10/8. 1900.

22c. A. 7598. **Farbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von — aus der Gruppe des Thiazins. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin. 11/12. 1900.

22g. V. 4047. **Farbstoffe**, Verfahren zur Wiedergewinnung von — aus den Abwässern der Chromopapier-, Buntpapier-, Tapetenfabrikation u. dgl. Carl Herm. Voigt, Leipzig-Plagwitz. 25/10. 1900.

40a. P. 11254. **Erze**, Verfahren zum Auslaugen von — durch Vermahlen in einer Lösungsflüssigkeit. Hermann Pape und Wilhelm Henneberg, Hamburg. 22/1. 1900.

53b. K. 19958. **Sterilisierte Flüssigkeiten**, Gefäss zur Gewinnung und Aufbewahrung —. J. Kroog, Halle a. S. 11/8. 1900.

53c. B. 27871. **Konservieren von Eiern**, Verfahren zum — mittels Magnesia und Leinöls. Frl. Maria Borowski, Berlin. 21/7. 1900.

Alleinige Inseraten-Annahme bei **Rudolf Mosse** Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

Behufs Erzeugung und Vertriebes einer ganz **vorzüglichen, vielfach** (von Fachmännern) **erprobten**

Hufsalbe,

die bei guter, genügender, fachmännischer Einführung voraussichtlich einen enormen Absatz erwarten lässt, suche mit chemischer Fabrik in Verbindung zu treten.

Gefl. Offerte unter: „W. K. 2637" an Rudolf Mosse, Wien, I., Seilerstätte 2.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Carlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Biograph.-litterar. Handwörterbuch

der

wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. Carl Schaedler.

Preis gebunden in Leinwand ℳ 3.60.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Carlstr. 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.

Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.

Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Die **Fabrikate** der **W. Haldenwanger**
Sanitäts-Porzellan-Manufaktur

Abdampfschalen, Schmelztiegel, Kasserollen, Mörser etc. etc.
sind durch sämmtliche Handlungen chemisch-pharmaceutischer Apparate zu beziehen.

= Bekanntmachung. =

Der Bedarf von Klärmitteln für die diesseitige Schmutzwässer-Kläranlage — System Rothe-Degener — soll vergeben werden.

Es werden pro Jahr benöthigt:

a. ca. 120—150000 kg schwefelsaure Thonerde und

b. ca. 3600—4000 kg Chlorkalk.

Geeignete Lieferanten ersuchen wir um Abgabe von Offerten bis zum 10. Juli cr., Lieferung frei Bahnstation Reinickendorf-Dorf.

In Frage kommt nur bestes Material.

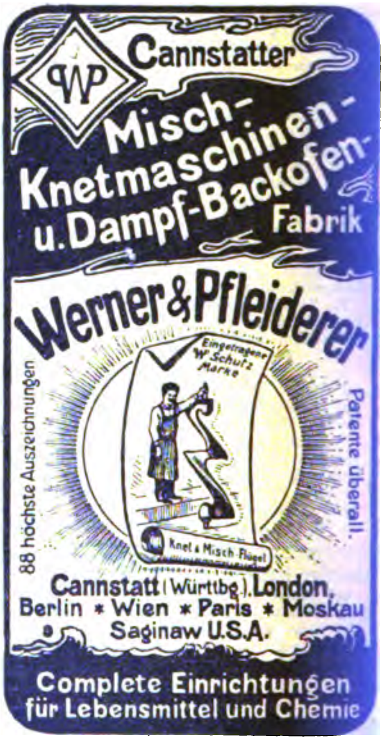
Reinickendorf, den 14. Juni 1901.

Der Gemeinde-Vorstand.

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente
von
W. Preyer.
104 Seiten gross -8., mit 1 lithogr. Tafel.
Preis 4 *M.*



R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Carlstr. 11

Lager-Cataloge: Chemie: No. 412, 413, 414.

No. 412. Chemie I. Reine Chemie.
No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie.
No. 414. Chemie III. Chemische Technologie.

Salpetersäure-Anlagen

baut

J. L. C. ECKELT, Berlin N. 20,

Prinzen-Allee 83.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: J. Leschinski, Berlin.

Nr. 2. S. 81—156.

Chemisches Central-Blatt.

1901. Bd. II.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt in Leipzig, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren:
Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Ing.-Chemiker P. Dauge in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Prof. Dr. E. Fromm in Freiburg i. B. — J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. Mach in Marburg. — Dr. F. Mühlert in Elberfeld. — Dr. Th. Posner in Greifswald. — Dr. B. Prager in Berlin. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Dr. O. Ruff in Berlin. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Prof. Dr. M. Siegfried in Leipzig. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

72. Jahrgang (5. Folge. 5. Jahrgang) 1901. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Allgemeine und physikalische Chemie. Gerhard Just, Löslichkeit von Gasen in organischen Lösungsmitteln 81. — M. Le Blanc, Über Diaphragmen 81. — R. A. Lehfeldt, Über Herrn Jahn's Messungen der elektromotorischen Kraft von Konzentrationsketten 82. — Emil Bose, Über die freie Bildungsenergie des Wassers etc. 82. — Giacomo Ciamician und P. Silber, Chemische Lichtwirkungen 82. — B. Neumann, Über Elektrolytchrom 82. — V. Rothmund, Die Gegenseitigkeit der Löslichkeitsbeeinflussung 83. — Louis Kahlenberg, Über eine verbesserte Methode zur Bestimmung der latenten Verdampfungswärme etc. 83. — J. M. Crafts, Katalyse in konzentrierten Lösungen 84. — C. L. Martin und O. Masson, Der Einfluſs von Rohrzucker auf die Leitfähigkeit von Kaliumchlorid-, Chlorwasserstoff- und Kaliumhydroxydlösungen etc. 85. — E. P. Perman, Der Dampfdruck wässeriger Ammoniaklösungen 85; Der Einfluſs des Natriumsulfats auf den Dampfdruck wässeriger Ammoniaklösungen 85. — F. G. Donnan, Theorie der kolloidalen Lösung 85. — Johannes Brode, Katalyse bei der Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Jodwasserstoff 85. — Svante Arrhenius, Zur Berechnungsweise des Dissociationsgrades starker Elektrolyte 86. — G. Bredig und W. Reinders, Anorganische Fermente 87. — Henry L. Heathcote, Vorläufiger Bericht über Passivierung etc. 87.

Anorganische Chemie. H. Dufet, Krystallographische Bestimmungen 87. — P. Freundler u. L. Bunel, Neue Methode der Zersetzung der Bisulfitverbb. 88. — A. Bach, Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf trockenes Kaliumpersulfat 88. — G. Cartaud, Über die zellige Struktur einiger Metalle 88. — G. Friedel, Ein krystallisiertes Lithiumsilikat 88. — Léon Guillet, Über die Legierungen des Aluminiums etc. 89. — Boudouard, Legierungen des Aluminiums und Magnesiums 89. — C. Chabrié und E. Rengade, Zur Kenntnis des Indiums 90. — P. C. Ray, Über Merkuronitrit 90. — A. Mailhe, Einwirkung von Merkurioxyd auf wässerige Lösungen von Metallsalzen 90. — Jouniaux, Reduktion des Chlorsilbers durch Wasserstoff etc. 91. — Berthelot, Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung über die Reduktion des Chlorsilbers durch Wasserstoff 91.

Organische Chemie. G. Lunge u. J. Bebie, Zur Kenntnis der Nitrocellulosen 92. — C. F. Cross und E. J. Bevan, Über Cellulosexanthogensäure 94. — Felix Kaufler, Über aromatische Dicarbylamine 96. — R. Meldola und I. V. Eyre, Die Diazotierung des Dinitro-

anisidins etc. 96. — M. O. Forster u. W. Robertson, Die Darstellung und Eigenschaften des 2,6-Dibrom-4-nitrosophenols 98. — J. Hoffmann, Derivate des Dibromthymochinons 98. — Enrico Rimini, Neue Reaktion der Aldehyde 99. — Roland Scholl und Ernst Bertsch, Synthetische Verwendung des Knallquecksilbers 100. — R. D. Abell, Die Kondensation vom Äthylphenylketon mit Benzaldehyd 101. — D. Vorländer, Konstitutionsformeln der Säuren 102; Oxydation stickstoffhaltiger Verbindungen 103; Oxydation der salpetrigen Säure etc. 104. — D. Vorländer und E. Mumme, Oxydation von Arylamindiessigsäuren 105. — D. Vorländer und R. von Schilling, Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Toluidindiessigsäure 106. — D. Vorländer und M. Schrödter, Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Nitroso-o-tolylglycin 107. — L. Pesci, Konstitution der Organoquecksilberverbb. der Benzoësäure 108; o-Merkurodibenzoësäure 108. — A. Verneuil, Über die sekundären Produkte der Einwirkung von Schwefelsäure auf Holzkohle 108. — Edmond Fiquet, Synthese und Eigenschaften der Phenolnitrile 108. — W. H. Perkin jun. und J. F. Thorpe, Die synthetische Bildung von Brückenringen 109. — Ossian Aschan, Über die Konstitution des Camphers 112. — M. O. Forster, Studien in der Camphanreihe 115. — Karl Dieterich, Die ätherischen Öle etc. im Jahre 1900 115. — A. Tschirch und E. Faber, Experimentaluntersuch. über die Entstehung des Harzflusses bei einigen Abietineen 115. — C. Paal und Hermann Stern, Zur Kenntnis der beiden Bromdiphenacyle 116. — I. C. Irvine, Darstellung von o-Dimethyloxybenzoin etc. 116. — C. Liebermann u. Th. Lanser, Fluoreszierende Substanz aus Brom-α-naphtochinonacetessigester 116. — A. Bertheim, Fluoreszierende Verbindung aus Chlor-α-naphtochinonacetessigester 118. — Julius Schmidt und Max Strobel, Über das 9-Aminophenanthren 119. — C. Liebermann, Zur Färberei der oxydischen Beizen 120. — E. Schmidt, Über das Robinin etc. 121. — H. Ryan und W. S. Mills, Darstellung von synthetischen Glucosiden 121. — E. Diller und St. v. Kostanecki, Zur Synthese des Luteolins 122. — St. v. Kostanecki und F. Webel, Über ein Isomeres des Apigenins 123. — H. J. H. Fenton u. M. Gostling, Derivate des Methylfurfurals 123. — Fr. Fichter u. Beda Scheuermann, Kondensationsprodukt aus Furol und Bernsteinsäure 124. — G. Pellizzari u. C. Massa, Synthesen der Derivate des 1,3,4-Triazols 124. — Guido Pellizzari und Matteo Bruzzo, Monosubstituierte Derivate des 1,3,4-Triazols 125. — G. Young und W. H. Oates, Zur Chemie der Triazole etc. 126. — H. v. Pechmann, Über Isocumalinsäure 127. — A. Tschitschibabin, Einwirkung von Benzylchlorid etc. auf Pyridin 127. — W. I. Sell und F. W. Dootson, Die Chlorderivate des Pyridins 128. — J. Gadamer, Die Beziehungen des Hyoscyamins zu Atropin etc. 128. — H. G. Madan, Über die kolloidale Form des Piperins etc. 130. — H. Linke, Über das Verhalten der mit Formaldehyd versetzten Schwefelsäure zu einigen organischen Körpern, speziell zu den Alkaloiden 130. — Richard Willstätter u. Adolf Bode, Überführung von Tropinon in r-Cocaïn 130. — W. Feuerstein und M. Heimann, Synthese des Acetopiperons 131. — M. Scholtz, Über stereoisomere α-α'-Diphenylpiperidine 132. — F. Kehrmann, Über Azoxoniumverbb. 133. — Adolf Jolles, Zur Kenntnis der Eiweißkörper 134. — J. Habermann und R. Ehrenfeld, Über Proteïnstoffe etc. 135.

Physiologische Chemie. R. Kolkwitz, Atmung ruhender Samen 136. — A. Étard, Unters. über die chemische Natur der Gewebe 136. — Olof Hammarsten, Unterss. über die Gallen einiger Polartiere 136. — Fr. N. Schulz u. Fr. Ditthorn, Über den aus Cerebrin abspaltbaren Zucker 137; Weiteres über Galaktosamin 137. — Felix Mesnil, Unterss. über die intracellulare Verdauung etc. 137. — Fr. Kutscher, Die Überführung des rechtsdrehenden Arginins in die optisch inaktive Modifikation 138. — P. Bourcet, Der Ursprung des Jods im Organismus etc. 138. — E. Salkowski, Verhalten der Pentosen, insbesondere der l-Arabinose im Tierkörper 139.

Gärungschemie und Bakteriologie. H. Will, Hefewasser zur biologischen Analyse 139. — A. J. Brown, Über die bei der Gärung frei werdenden Wärmemengen 139. — A. L. Stern, Die Ernährung der Hefe 139. — Georges Jacquemin, Verfahren zur Herstellung von Unterhefen, die bei hoher Temperatur gären 140. — Fr. Kutscher, Über das Hefetrypsin 140. — Eduard Buchner und Rudolf Rapp, Alkoholische Gärung ohne Hefezellen 140. — Th. Bokorny, Beobachtungen über das Invertin etc. in der Hefe 141.

Mineralogische und geologische Chemie. A. Hutchinson, Über Stokesit, ein neues Zinnmineral von Cornwall 141. — Ad. Carnot, Über die Gold- und Silbertelluride der Gegend von Kalgoorlie 141. — J. H. van't Hoff, W. Hinrichsen u. F. Weigert, Unterss. über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Staßfurter Salzlagers 142. — van't Hoff, Über das Auskrystallisieren komplexer Salzlösungen bei konstanter Temperatur etc. 142. — A. K. Dambergis, Die Eisenwässer von Tsagesi 143. — A. Mallat, Notiz über die heißen Mineralquellen von Vichy etc. 144. — F. Parmentier, Über das in den Mineralwässern enthaltene Aluminium 144.

Analytische Chemie. O. Brunck, Die Cyanverbb. des Silbers und Kupfers in der Gewichtsanalyse 144. — J. König, Bestimmung des Wassers in Gemischen von organischen Stoffen und Natriumdicarbonat 145. — C. A. Jungclaussen, Phenolphtaleïn als Indikator bei der Sättigungsanalyse 145. — J. Cavalier, Acidimetrie der Phosphorsäure durch Baryt,

Strontian und Kalk 146. — E. Dowzard, Eine Modifikation von Gutzeits Probe auf Arsen 146. — Martin Rohmer, Jodometrische Bestimmung der Antimonsäure etc. 146. — T. Sollmann, Nachtrag zu der vorläufigen Mitteilung: „Über eine neue Zuckerreaktion" 147. — C. A. Browne jr. und C. P. Beistle, Die vollständige Analyse von Futtermaterialien 147. — K. B. Quinau, Neue Methode zur Bestimmung der löslichen Nitrocellulose in Schießbaumwolle etc. 147. — W. Garsed u. J. N. Collie, Bestimmung des Cocains etc. 147. — Lindet, Neues Verfahren zur Bestimmung des Fettes in den Molkereiprodukten 147.

Technische Chemie. P. F. Trowbridge, Notizen über Zuckerrüben 147. — F. Wallenstein, Margarine, welche bräunt und schäumt 148. — R. Pollatschek, Buchdruckerschwärze 148. — Charles F. Mabery, Zusammensetzung des Texaspetroleums 148. — K. Charitschkoff, Die nächste Frage der Leuchtöltechnik 148. — Joh. Körting, Wassergas im Vergleich mit anderen brennbaren Gasen 149. — H. Strache, Bemerkungen zu vorstehendem Artikel des Herrn Joh. Körting: Wassergas im Vergleich mit anderen brennbaren Gasen 150.

Bibliographie 150. — **Patente** 151.

Namenregister.

Abell, R. D. 101.
Arrhenius, S. 86.
Aschan, O. 112.
Bach, A. 88.
Bebie, J. 92.
Beistle, C. P. 147.
Bertheim, A. 118.
Berthelot 91.
Bertsch, E. 100.
Bevan, E. J. 94.
Blanc, M. Le 81.
Bode, A. 130.
Bokorny, T. 141.
Bose, E. 82.
Boudouard 89.
Bourcet, P. 138.
Bredig, G. 87.
Brode, J. 85.
Brown, A. J. 139.
Browne jr., C. A. 147.
Brunck, O. 144.
Bruzzo, M. 125.
Buchner, E. 140.
Bunel, L. 88.
Carnot, A. 141.
Cartaud, G. 88.
Cavalier, J. 146.
Chabrié, C. 90.
Charitschkoff, K. 148.
Ciamician, G. 82.
Collie, J. N. 147.
Crafts, J. M. 84.
Cross, C. F. 94.
Dambergis, A. K. 143.
Dieterich, K. 115.
Diller, E. 122.
Ditthorn, F. 137.
Donnan, F. G. 85.
Dootson, F. W. 128.
Dowzard, E. 146.
Dufet, H. 87.
Ehrenfeld, R. 135.
Étard, A. 136.
Eyre, I. V. 96.
Faber, E. 115.
Fenton, H. J. H. 123.
Feuerstein, W. 131.
Fichter, F. 124.
Fiquet, E. 108.
Forster, M. O. 98. 115.
Freundler, P. 88.
Friedel, G. 88.
Gadamer, J. 128.
Garsed, W. 147.
Gostling, M. 123.
Guillet, L. 89.
Habermann, J. 135.
Hammarsten, O. 136.
Heathcote, H. L. 87.
Heimann, M. 131.
Hinrichsen, W. 142.
Hoff, J. H. van't 142.
Hoffmann, J. 98.
Hutchinson, A. 141.
Irvine, I. C. 116.
Jacquemin, G. 140.
Jolles, A. 134.
Jouniaux 91.
Jungclaussen, C. A. 145
Just, G. 81.
Kahlenberg, L. 83.
Kaufler, F. 96.
Kehrmann, F. 133.
Kolkwitz, R. 136.
König, J. 145.
Körting, J. 149.
Kostanecki, S. v. 122. 123.
Kutscher, F. 138. 140.
Lanser, T. 116.
Lehfeldt, R. A. 82.
Liebermann, C. 116. 120.
Lindet 147.
Linke, H. 130.
Lunge, G. 92.
Mabery, C. F. 148.
Madan, H. G. 130.
Mailhe, A. 90.
Mallat, A. 144.
Martin, C. I. 85.
Massa, C. 124.
Masson, O. 85.
Meldola, R. 96.
Mesnil, F. 137.
Mills, W. S. 121.
Mouilpied, A. T. de 106.
Mumme, E. 105.
Neumann, B. 82.
Oates, W. H. 126.
Paal, C. 116.
Parmentier, F. 144.
Pechmann, H. v. 127.
Pellizzari, G. 124. 125.
Perkin jun., W. H. 109.
Perman, E. P. 85.
Pesci, L. 108.
Pollatschek, R. 148.
Quinau, K. B. 147.
Rapp, R. 140.
Ray, P. C. 90.
Reinders, W. 87.
Rengade, E. 90.
Rimini, E. 99.
Robertson, W. 98.
Rohmer, M. 146.
Rothmund, V. 83.
Ryan, H. 121.
Salkowski, E. 139.
Scheuermann, B. 124.
Schilling, R. v. 105. 106.
Schmidt, E. 121.
Schmidt, J. 119.
Scholl, R. 100.
Scholtz, M. 132.
Schrödter, M. 105. 107.
Schulz, F. N. 137.
Sell, W. I. 128.
Silber, P. 82.
Sollmann, T. 147.
Stern, A. L. 139.
Stern, H. 116.
Strache, H. 150.
Strobel, M. 119.
Thorpe, J. F. 109.
Trowbridge, P. F. 147.
Tschirch, A. 115.
Tschitschibabin, A. 127
Verneuil, A. 108.
Vorländer, D. 102. 103. 104. 105. 106. 107.
Waljaschko 121.
Walker, C. 110.
Wallenstein, F. 148.
Webel, F. 123.
Weigert, F. 142.
Will, H. 139.
Willstätter, R. 130.
Wilsmore 83.
Young, G. 126.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 1. Juli 1901.

12 i. C. 9828. **Alkalimetasilikat**, Verfahren zur Darstellung von —. Dominique Crispo und Alexis Mols, Antwerpen. 3/10. 1900.

12 k. St. 6589. **Cyanid**, Verfahren zur Gewinnung von gereinigtem, geschmolzenem —. Stassfurter Chemische Fabrik vormals Vorster & Grüneberg, Aktien-Gesellschaft, Stassfurt. 18/9. 1900.

12 l. J. 5687. **Kochsalz**, Verfahren zur Verarbeitung von — auf Soda und Salzsäure im ununterbrochenen Betriebe. Emile Jolicard, Lyon. 14/4. 1900.

12 p. F. 13871. **Gelatosen**, Verfahren zur Darstellung neutrallöslicher Silberverbindungen der —; Zusatz z. Anm. F. 13084. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst am Main. 27/2. 1901.

12 q. H. 24557. **Gallussäure**, Verfahren zur Gewinnung von —. Adolph Heinemann, Boston, Mass. 4/9. 1900.

22 d. B. 28071. **Baumwollfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines schwarzen substantiven —. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 16/11. 1900.

40 a. M. 18413. **Metalle**, Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von —, insbesondere Leichtmetallen auf nassem Wege. Eduard Mies, Heidelberg. 16/7. 1900.

4. Juli 1901.

8 k. A. 7637. **Schwefelfarbstoff**, Verfahren zur Nachbehandlung von mit — gefärbter Pflanzenfaser mit Oxydationsmitteln in alkalischer Lösung. Aktiengesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin. 22/12. 1900.

8 k. B. 28075. **Anilinschwarz**, Verfahren zur Erzeugung von — auf Wolle. Dr. Georg Bethmann, Leipzig. 17/11. 1900.

12 h. N. 5409. **Elektrodenschutzvorrichtung**, Verfahren zur Herstellung einer röhrenförmigen —. Dr. Anton Nettl, Prag. 8/12. 1900.

12 o. F. 13029. **Alphylsulfonsäureimide**, Verfahren zur Herstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 16/6. 1900.

12 o. F. 13080. **1,4-Nitroacetylamidoanthrachinon**, Verfahren zur Darstellung von — und 1,4-Nitroamidoanthrachinon. Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 4/7. 1900.

12 q. F. 13562. **$\alpha_1\alpha_4$-Dinitronaphtalin**, Verfahren zur Herstellung von alkalilöslichen Kondensationsprodukten aus —; Zus. z. Pat. 122476. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 29/8. 1900.

18 a. R. 15180. **Titan**, Verfahren zur Gewinnung des — aus titanhaltigen Eisenerzen. A. J. Rossi, J. M. Naughton u. W. D. Edmonds, New York. 19/2. 1901.

22 a. F. 13858. **Beizenfarbstoffe aus Pyrazolonen**, Verfahren zur Darstellung orangegelber bis rother —; Zus. z. Anm. F. 12990. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 25/2. 1901.

22 b. F. 13285. **Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe**, Verfahren zur Darstellung alkaliechter —. Farbenfakriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 10/9. 1900.

22 d. C. 9231. **Baumwollfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen violett bis bordeaux färbenden — aus Oxyderivaten von Azinen. Leopold Cassella & Co., Frankfurt am Main. 10/8. 1900.

22 d. E. 7294. **Baumwollfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung substantiver brauner —; Zus. zur Anm. E. 7002. Dr. Wilhelm Epstein, Frankfurt a. M. 3/12. 1900.

29 b. R. 15104. **Nitrocellulose**. Denitrierverfahren für verarbeitete —. Dr. Hugo Richter, Berlin. 31/1. 1901.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die **60 mm breite Petitzeile** 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

R. FRIEDLAENDER & SOHN in BERLIN NW.

Vor Kurzem erschien in unserem Verlage:

Ferd. Tiemann,

Ueber die drei Lemongrasölaldehyde des Herrn W. Stiehl.

50 Seiten in 8. — Preis **1 Mark.**

Geschichte und Systematik der Indigo-Synthesen

mit specieller Berücksichtigung der einschlägigen Patentliteratur.

Von

Arnold Reissert.

27 Seiten gr. 8. — Preis 1 Mark.

Chemisches Central-Blatt.

1901 Band II. Nr. 2. 10. Juli.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Gerhard Just, *Löslichkeit von Gasen in organischen Lösungsmitteln.* Mit dem von OSTWALD angegebenen, von TIMOFEJEW u. STEINER bei ihren Verss. benutzten App. wurde die Löslichkeit von *Kohlensäure* in 44, von *Kohlenoxyd*, *Stickstoff* und *Wasserstoff* in je 17 Fll. bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Bezüglich des Einflusses der Konstitution auf das Lösungsvermögen ergaben sich nur bei Kohlensäure einige wenige qualitative Regelmäfsigkeiten. Die Löslichkeit nimmt in der Reihe der AA., Fettsäuren, aromatischen KW-stoffe u. Essigsäureester mit steigendem Molekulargewicht ab. Isomere Verbb., z. B. Methylacetat und Propionsäure, zeigen ein sehr verschiedenes Lösungsvermögen. Bei Kohlensäure wurden auch Löslichkeiten in Flüssigkeitsgemischen bestimmt, nämlich in solchen aus W. und Methylalkohol, Chlf. u. Bzl. und Äthylalkohol u. Bzl. Vergleicht man die Reihenfolgen der untersuchten Fll. nach ihrem Lösungsvermögen für die vier Gase, so zeigen sich gewisse Ähnlichkeiten, aber auch viele Abweichungen. Glycerin, W. und Anilin haben die geringsten, die Essigsäureester die gröfsten Lösungsvermögen für alle vier Gase. Das Verhältnis der Löslichkeiten je zweier Gase in den verschiedenen Lösungsmitteln variiert stark. Nur für Kohlenoxyd u. Stickstoff ist das Verhältnis für alle Lösungsmittel nahezu das gleiche, nämlich etwa 1,44 mit Abweichungen von 3—4%. Das liegt vielleicht an der Gleichheit des Molekulargewichtes u. der kritischen Konstanten beider Gase. Bei steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit von Kohlenoxyd, Stickstoff u. Wasserstoff in allen Fll. mit Ausnahme des W. u. des Anilins für den Wasserstoff zu. Dagegen nimmt die Löslichkeit der Kohlensäure mit steigender Temperatur immer ab. Bei ihr ist der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit in der Regel um so gröfser, je gröfser die Löslichkeit selbst ist. (Z. physik. Ch. **37**. 342 bis 367. 31/5. Leipzig. Physik.-chem. Inst.) BODLÄNDER.

M. Le Blanc, *Über Diaphragmen.* Es wird im Anschlufs an die frühere Mitteilung (Z. f. Elektrochemie **7**. 290; C. **1901**. I. 3) über weitere Verss. mit säurefesten Diaphragmen der Firma VILLEROY & BOCH in Mettlach berichtet. Es gelang der Firma, säurefeste Diaphragmen von noch geringerem Widerstand darzustellen. Bei einer Stromdichte von 0,03 Amp./qcm bewirkte eine 5 mm dicke Platte einen Spannungsabfall von 0,17 Volt. Der Widerstand der PUKALL'schen M. ist gröfser, als der der neuen M., u. kleiner als der der früheren von VILLEROY & BOCH dargestellten M. Die Diffusion durch die neue M. ist gröfser, als durch die alte, und diese läfst einen etwas stärkeren Diffusionsstrom zu, als die PUKALL'sche M. Die Widerstände sind für die beiden Mettlacher MM. 1 : 3 bis 4, für die neue Mettlacher zur PUKALL'schen M. 1 : 4. Man sollte durch Verengerung der Poren, z. B. durch gelatinöse Kieselsäure, die Diffusion praktisch zum Verschwinden bringen können, ohne die Leitfähigkeit ganz aufzuheben. Es nimmt die Leitfähigkeit bei gleicher Porenzahl proportional dem Querschnitt jeder Pore zu; dagegen steigt die Diffusion proportional dem Quadrat des Querschnittes; diese nimmt also bei Verringerung des Querschnittes weit schneller ab, als die Leitfähigkeit. (VIII. Hauptvers. d. Dtsch. elektrochem. Ges. [18/4.*] Freiburg i. B.; Z. f. Elektrochemie **7**. 653—56. 30/5.) BODLÄNDER.

R. A. Lehfeldt, *Über Herrn Jahn's Messungen der elektromotorischen Kraft von Konzentrationsketten.* Nach der Ansicht des Vf.'s können die Messungen der elektromotorischen Kräfte von Konzentrationsketten, die JAHN (Z. physik. Ch. **33**. 545; C. **1900**. II. 78) ausgeführt hat, nicht zum Beweise der Geltung des Massenwirkungsgesetzes bei starken Elektrolyten dienen, weil in der NERNST'schen Formel, mit Hilfe deren JAHN die Ionenkonzentrationen aus den elektromotorischen Kräften berechnet, schon die Voraussetzung der Geltung des Massenwirkungsgesetzes enthalten sei. Vf. stellt andere Formeln zur Auswertung der JAHN'schen Zahlen auf und berechnet damit, dafs die Dissociation der Lsgg. sogar gröfser sei, als die Leitfähigkeit ergiebt, während JAHN den entgegengesetzten Schlufs zieht. Es ist möglich, aber nicht sicher, dafs das Massenwirkungsgesetz gilt, und dafs die scheinbaren Abweichungen von ihm ausschliefslich darauf beruhen, dafs das BOYLE'sche Gesetz für die osmotischen Drucke auch verdünnter Lsgg. nicht gilt. (Z. physik. Ch. **37**. 308 bis 314. 31/5.) BODLÄNDER.

Emil Bose, *Über die freie Bildungsenergie des Wassers und über eine neue lichtempfindlichste Elektrode.* Die *EMK* der Knallgaskette hat einen höheren Wert als bisher meist angenommen wurde; sie steigt bis auf 1,1242, ohne dafs man sicher ist, damit den höchsten Wert erreicht zu haben. Der Vf. suchte einen oberen Grenzwert dadurch zu bestimmen, dafs er die Elektroden elektrolytisch bei kleinen Stromdichten mit den Gasen belud und dann den Gang der *EMK* untersuchte. Es trat eine angenäherte Konstanz bei 1,1542 Volt bei 25° ein. Wenn dies der obere 1,1242 der untere Grenzwert ist, so kann der wahre Wert auf 1,1392 $\pm$ 0,0150 Volt geschätzt werden, woraus sich die freie Bildungsenergie des Wassers zu 52654 $\pm$ 693 Kalorien ergiebt.

Gelegentlich dieser Verss. wurde an Goldelektroden beobachtet, dafs das Potential der Sauerstoffelektrode im Lichte kleiner ist als im Dunkeln. Die Anode hatte sich bei der Ladung mit einer rötlichgelben, durchsichtigen, anscheinend kolloidalen Schicht, wahrscheinlich von Goldhydroxyd bedeckt. Nur an ihr übt das Licht einen Einflufs nicht an der Kathode. Auch diese wird bei der Ladung verändert, indem sie schwammig wird, erheblich an Volum zunimmt und schliefslich eine schöne, matte, samtbraune Farbe annimmt. Die elektromotorische Kraft der Anode wird wesentlich durch das violette Licht erniedrigt. Gelb und grün sind ohne jeden Einflufs. Rot und Infrarot haben die entgegengesetzte Wirkung wie Violett, indem sie die elektromotorische Kraft erhöhen. (VIII. Hauptvers. d. Dtsch. Elektrochem. Ges. [18/4.*] Freiburg i. B.; Z. f. Elektrochemie **7**. 672—75. 30/5.) BODLÄNDER.

Giacomo Ciamician u. P. Silber, *Chemische Lichtwirkungen.* (I. Mitteilung.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1530. — C. **1901**. I. 770.) FROMM.

B. Neumann, *Über Elektrolytchrom.* Chrom läfst sich metallisch aus Lsgg. seiner einfachen Salze niederschlagen, wenn die Kathodenlauge sehr stark gerührt wird, die Salzkonzentration und die Stromdichte sehr hoch sind. Die Stromdichte mufs etwa 9 Amp./qdm sein, damit sich Metall absetzt; sonst bildet sich Oxyduloxyd. Höhere Stromdichten verbessern die Ausbeuten nicht. Bei steigendem Chromgehalt der Lsg. steigen die Stromausbeuten; man kann sie bis auf 89,5% bringen. Es wurden Lsgg. des Chlorids und Sulfats angewandt; das Acetat giebt schlechte Resultate. Die Temperatur darf nicht über 50° sein. Das Metall ist schalig oder traubig, bildet Schichten von mehreren mm Dicke, ist hellgrau und metallglänzend. Es ist hart, spröde und sehr rein. Es scheinen sich aber zwischen den einzelnen Schichten dünne Häute von Oxyd zu bilden. Das Elektrolytchrom zeigt nicht periodische Änderungen der Auflösungsgeschwindigkeit, verhält sich aber in bezug auf Aktivität und Passivität, wie das von HITTORF untersuchte, von GOLDSCHMIDT dargestellte

Metall. Die Spannung gegen die Normalquecksilberelektrode ist für das Sulfat +0,258, für das Chlorid +0,241, für das Acetat +0,239. Das Chrom ist also um etwa 0,27 Volt edler als Zink und um 0,08 Volt unedler als Kadmium. — In der Debatte, an der GOLDSCHMIDT, MÜLLER, ABEGG, OSTWALD u. HABER teilnahmen, wurde das Verhalten des Chroms gegen Lsgg. behandelt. (VIII. Hauptvers. d. Dtsch. Elektrochem. Ges. [18/4.*] Freiburg i. B.; Z. f. Elektrochemie 7. 656—61. 30/5.)
BODLÄNDER.

V. Rothmund, *Die Gegenseitigkeit der Löslichkeitsbeeinflussung.* Es wird die Löslichkeit eines Stoffes entgegen dem DALTON'schen Gesetze durch Zusatz eines anderen Stoffes erniedrigt. Es läfst sich der Beweis führen, dafs, wenn ein Stoff die Löslichkeit eines anderen erniedrigt, auch seine Löslichkeit durch diesen erniedrigt werden mufs. Ist L_1 die Löslichkeit eines Nichtelektrolyten in W., l_1 in der gesättigten Lsg. eines Elektrolyten, L_2 die Löslichkeit des letzteren in W., l_2 seine Löslichkeit in der gesättigten Lsg. des Nichtelektrolyten u. i der VAN'T HOFF'sche Aktivitätskoeffizient des Elektrolyten, so folgt thermodynamisch die Beziehung:

$$l_1 \ln \frac{L_1}{l_1} = i\, l_2 \ln \frac{L_2}{l_2}.$$

Diese Beziehung wurde experimentell durch Verss. von **Wilsmore** über die Löslichkeit von *Phenol* u. *Kaliumsulfat* in gemeinsamer Lsg. bestätigt. (VIII. Hauptvers. d. Dtsch. Elektrochem. Ges. [19/4.*] Freiburg i. B.; Z. f. Elektrochemie 7. 675—78. 30/5.)
BODLÄNDER.

Louis Kahlenberg, *Über eine verbesserte Methode zur Bestimmung der latenten Verdampfungswärme und über die latente Verdampfungswärme des Pyridins, Acetonitrils und Benzonitrils.* Den Grund zur Ausbildung des Verf. gab eine Ungereimtheit, die für gewisse Metallsalzlösungen in den erwähnten Lösungsmitteln in dem Sinne besteht, dafs die Lsgg. gute Leiter zweiter Klasse sind, während den Salzen nach Siedepunktsbestimmungen normales Molekulargewicht zukommt. Um die empirisch bestimmte Siedekonstante zu kontrollieren, hat der Vf. die Verdampfungswärme bestimmt zur Berechnung der Konstanten mit Hilfe der bekannten VAN'T HOFF'schen Beziehung. Die Versuche mit den von BERTHELOT und SCHIFF angegebenen App. ergaben, dafs die Ergebnisse namentlich bei Stoffen mit kleiner spezifischer Wärme durch Überhitzung entstellt werden.

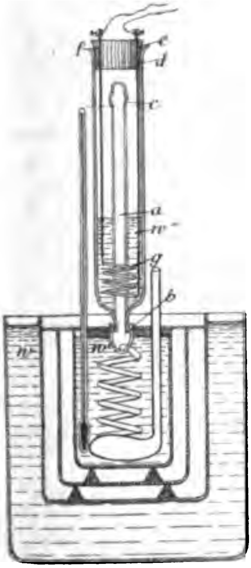


Fig. 10.

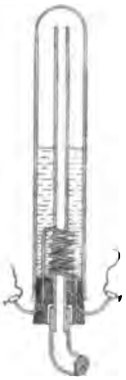


Fig. 11.

In beistehender Figur 10, welcher den verwendeten App. zur Anschauung bringt, ist das zur Aufnahme der Heizvorrichtung dienende Reagensrohr etwas gröfser gezeichnet. Dasselbe hat eine Länge von 17 cm u. einen Durchmesser von 3,5 cm. In den Boden ist die Röhre *a* eingeschm., welche in den Kühler bei *b* durch einen Glasschliff geht. Bei *c* sind zwei grofse seitliche Öffnungen, durch *d* sind die Röhren *e* u. *f* geführt, in welche die Enden der Platindrahtspirale *g* eingeführt sind.

Die Spirale besteht aus einem 40 cm langen, ziemlich starken Platindraht. Die äufsere Verb. ist durch Quecksilber und Kupferdrähte, welche in *e* und *f* tauchen, hergestellt. Der Teil *b*, in welchen *a* mündet, ist zur Vermeidung der Kondensation ziemlich kurz.

Das Kalorimeter ist mit einem schweren Asbestdeckel, der mit Zinnfolie überzogen ist, bedeckt. Zum Schutze gegen Wärmestrahlung ist der Raum zwischen dem Kalorimeter u. der Retorte und die letztere mit Baumwolle umgeben. Das Kalorimeter bestand aus dünnem, mit Nickel belegtem Kupferblech. Zur Temperaturmessung diente ein BECHMANN'sches Thermometer. Ein einfacherer App., dessen Einrichtung nach dem Gesagten zu verstehen ist, ist in Fig. 11 dargestellt. Derselbe kann für alle Fll. benutzt werden, die Kautschuk nicht angreifen. Letzteres bietet dann gleich einen wirksamen Schutz gegen Wärmestrahlung. Zum Heizen diente ein Strom von 8—15 Ampères.

Die Resultate der Verdampfungswärmen, die zur Prüfung des App. bestimmt wurden, sind für: A. 203,05, Benzol 93,55, W. 535,7, Äthyljodid 46,0, Äthylformiat 98,9 und Äthylacetat 90,9. Die Werte für die anderen Stoffe sind:

	Spezifische Wärme	Temperaturbereich	Verdampfungswärme beim Kp.
Pyridin	0,4313	108—21°	104,0
Acetonitril	0,5333	66—21°	173,6
Benzonitril	0,4369	180—22°	87,7

Für Pyridin stimmen die unter Benutzung der Verdampfungswärme und nach der TROUTON-SCHIFF'schen Regel berechneten Werte der Konstante mit der von WERNER experimentell gefundenen überein. Beim Benzonitril weicht die letztere von den anderen Werten 48,67 und 45,7 ziemlich stark ab. Beim Acetonitril stimmen die beiden berechneten Werte unter einander ziemlich gut. Verss. über die experimentelle Bestimmung dieser Konstante sollen später veröffentlicht werden. (The Journ. of Physical Chem. 5. 215—35. 4. [1/5.] Madison. University of Wisconsin. of Physical Chemistry. Sep. v. Vf.) BÖTTGER.

J. M. Crafts, *Katalyse in konzentrierten Lösungen.* Die *katalytische Wirkung von Säuren* wurde bisher nur an verd. Lsgg. studiert; denn die meisten der bis jetzt der Unters. unterworfenen Rkk. gestatten nicht die Benutzung sehr konz. SS., weil die katalytisch wirksame Substanz selbst in die Rk. eingeht unter B. von Nebenprodd. Letzteres ist bei der Hydrolyse der Sulfosäuren in KW-stoff und Schwefelsäure nicht der Fall; Vf. untersucht deshalb an dieser den Einflufs starker SS.

Er findet, dafs hierbei die *Reaktionsgeschwindigkeit* der Konzentration des Katalysators durchaus nicht mehr proportional ist, sondern durch gesteigerte Konzentration und andere Einflüsse, welche der Ionendissociation geradezu entgegenwirken (Zusatz von $ZnCl_2$ zu HCl), in unverhältnismäfsig hohem Grade beschleunigt wird. Diese Thatsache legt den Schlufs nahe, dafs die Hydrolyse nicht durch Wasserstoffionen, sondern durch die Moleküle HCl + H_2O veranlafst wird, sofern hier überhaupt wirkliche Katalyse vorliegt.

Für die Herst. der in erster Linie untersuchten *Metaxylolsulfosäure*, $C_8H_9SO_3H + 2H_2O$, sowie der *Paratoluol-*, *Pseudocumol-*, *Paraxylol-* und *Mesitylensulfosäuren* empfiehlt Vf., das durch zweistündiges Erhitzen von 2 Tln. konz. Schwefelsäure und 1 Tl. KW-stoff erhaltene Reaktionsprod. in 38%ige, auf 0° gekühlte Salzsäure einzugiefsen, in welcher diese SS. fast unl. sind. Die Paratoluolsulfosäure krystallisiert mit 1 Mol. H_2O, die übrigen mit 2 Mol.

Die Ausführung der Hydrolyse geschah durch Erhitzen der Sulfosäuren in zugeschmolzenen Röhren mit den katalytischen Substanzen auf 100° und zeitweilige

Messung der Schichthöhe des in Freiheit gesetzten KW-stoffs. Die Verss. sind ausgeführt: 1. mit Salzsäure, — 2. mit Schwefelsäure, — 3. mit Salpetersäure (wirkt nur nitrierend). Die Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt. Aus der sich anschließenden Diskussion sei noch folgendes hervorgehoben:

Wenn der Prozentgehalt der Salzsäure an Chlorwasserstoff sich zwischen den Grenzen von 13—31% bewegt, so entspricht einem jeden Zusatz von 6% HCl eine Vervierfachung der Geschwindigkeitskonstante. — Die Sulfosäuren scheinen selbst auch schon eine katalytische Wirkung auszuüben, da beim Erhitzen von Metaxylolsulfosäure mit $^1/_2$ Gewichtsteil W. etwas Xylol auftritt. — Die Rk. Sulfosäure = KW-stoff + Schwefelsäure ist bei den in Betracht kommenden Konzentrationen nicht umkehrbar. — Die OSTWALD'schen Definitionen der Katalyse sind nur in beschränktem Maße auf die Hydrolyse durch konz. SS. anwendbar.

Zum Schluß berichtigt Vf. noch eine nicht ganz richtig wiedergegebene Angabe ARMSTRONG's im BEILSTEIN II. 29, derzufolge *Mesitylensulfosäure* schon bei einstündigem Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 100° zerlegt wird, *Pseudocumolsulfosäure* aber nicht, wodurch eine Trennung der beiden KW-stoffe ermöglicht wird, dahin, daß Mesitylensulfosäure durch 38%ige Salzsäure schon innerhalb 15 Minuten bei 80° fast vollständig zerlegt wird, während Pseudocumolsulfosäure unter denselben Umständen während 5 Stdn. keine Spur Pseudocumol liefert. Bei 100° und sonst gleichen Bedingungen werden nach $1^1/_2$ Stdn. 24,7% Pseudocumol gebildet, u. nach $10^1/_2$ Stdn. ist die Zerlegung quantitativ. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 236—50. 8/3. [April.] Massachusets Insitut. Technol. Boston.) RUFF.

C. I. Martin u. **O. Masson**, *Der Einfluß von Rohrzucker auf die Leitfähigkeit von Kaliumchlorid-, Chlorwasserstoff- und Kaliumhydroxydlösungen; mit Nachweis von Salzbildung in dem letzten Fall.* (J. Chem. Soc. London **79**. 707—14. 3/6. University of Melbourne. — C. **1901**. I. 1134.) FAHRENHORST.

E. P. Perman, *Der Dampfdruck wässeriger Ammoniaklösungen.* (J. Chem. Soc. London **79**. 718—25. 3/6. Cardiff. University College. — C. **1901**. I. 812.) FAHRENH.

E. P. Perman, *Der Einfluß des Natriumsulfats auf den Dampfdruck wässeriger Ammoniaklösungen.* (J. Chem. Soc. London **79**. 725—29. 3/6. Cardiff. University College. — C. **1901**. I. 813.) FAHRENHORST.

F. G. Donnan, *Theorie der kolloidalen Lösung.* An der Grenze zwischen einem Krystall u. einer gesättigten Lsg. herrscht ein statisches Gleichgewicht, weil zwischen festem und fl. Körper eine bestimmte Oberfläche besteht. Daneben herrscht ein statistisches, kinetisch molekulares Gleichgewicht, weil beständig Moleküle sich auflösen und niederschlagen. Die Resultante ist ein Druck in das Innere des festen Körpers; sie stellt sich auch ein, wenn ein Körper im Lösungsvorgang begriffen ist, weil die Lsg. in der unmittelbaren Nachbarschaft des festen Stoffes immer gesättigt ist. In der Pseudolsg. eines kolloidalen Körpers fehlt das statische Gleichgewicht an der Grenze fest-flüssig, woraus sich ein Druck nach außen und damit eine feine Verteilung der Molekülaggregate ableiten läßt. (Philos. Mag. [6] **1**. 647—52. Juni.) BODLÄNDER.

Johannes Brode, *Katalyse bei der Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Jodwasserstoff.* Wasserstoffsuperoxyd oxydiert nicht momentan Jodwasserstoff zu Jod, sondern allmählich. Ferrosulfat, Kupfersulfat, Molybdänsäure beschleunigen die Einw. des Wasserstoffsuperoxyds katalytisch. Ein Vergleich der katalytischen Wirkung derselben Stoffe bei verschiedenen Rkk. ($HBrO_3$ + 6HJ, $H_2S_2O_8$ + 2HJ, H_2O_2 + 2HJ, H_2O_2-Zers. in saurer Lsg.) ergab, daß keineswegs jeder Katalysator alle Rkk. in gleichem Sinne oder in gleicher Stärke beeinflußt. Quantitative Verss. ergaben, daß die katalytische Wirkung eines bestimmten Stoffes seiner Konzentration

proportional ist. Die Ggw. von SS. beeinflufst die einzelnen Katalysatoren in verschiedener Weise. Werden mehrere Katalysatoren zusammen angewendet, so ist die Wirkung in einzelnen Fällen additiv, in anderen schwächen sich die Katalysatoren gegenseitig, in noch anderen steigern sie sich in ihrer Wirkung weit über die Summierung hinaus. Auch Stoffe, die für sich allein auf die Rk. keinen katalytischen Einflufs haben, können die katalytische Wirkung eines anderen Stoffes wesentlich verstärken; letzteres ist nach MORITZ TRAUBE bei den Kupfersalzen der Fall, die für sich allein kaum katalytisch wirksam, die Wirksamkeit der Eisensalze in saurer Lsg. erheblich verstärken. Dieser Umstand und andere Gründe sprechen gegen die Hypothese von NOYES, dafs die Verstärkung eines Katalysators durch einen anderen darauf beruht, dafs nicht die ganze Rk., sondern jede Komponente einzeln beeinflufst wird. Wenn etwa das Eisen die Zers. des Peroxyds, das Kupfer die Zers. des Jodwasserstoffs beschleunigt, so könnte man aus der verstärkenden Wirkung beider in gemeinsamer Lsg. schliefsen, dafs sie nicht additiv, sondern multiplikativ wirken. Da aber Kupfersalze für sich allein fast wirkungslos sind, so ist ihr katalytischer Faktor nicht viel von 1 verschieden, so dafs die Eisenwirkung durch ihn nicht verstärkt werden kann. Molybdän- und Wolframsäure wirken weit stärker katalytisch als Eisensalze. Die Katalyse durch Wolframsäure wird aber durch Eisen gehemmt.

Man kann daran, ob ein Katalysator nur die Geschwindigkeitskonstante einer Rk. vergröfsert, oder ob er die Ordnung der Rk. verändert, erkennen, ob der Katalysator rein katalytisch, d. h. durch seine blofse Ggw. wirkt, oder ob Zwischenrkk. durch ihn eingeführt werden. Eine solche könnte bei Ggw. von Eisen die umkehrbare Rk., $Fe^{\cdot\cdot} + J = Fe^{\cdot\cdot\cdot} + J'$, bei der Molybdänsäure die B. von Übermolybdänsäure sein, die schneller auf Jodwasserstoff oxydierend wirkt als Wasserstoffsuperoxyd und durch Einw. von letzterem auf die Molybdänsäure momentan regeneriert wird. Es ist dem Vf. wahrscheinlich, dafs Wasserstoffionen rein katalytisch wirken, Molybdänsäure und Eisensalze aber durch Zwischenrkk. Molybdänsäure bildet mit Wasserstoffsuperoxyd mehrere Verbb., die sehr beständig sind und auch in sehr verd. Lsgg. kaum in ihre Komponenten zerfallen. (Z. physik. Chem. **37**. 257—307. 31/5. Leipzig. Physik.-chem. Lab.) BODLÄNDER.

Svante Arrhenius, *Zur Berechnungsweise des Dissociationsgrades starker Elektrolyte. II.* (Vgl. Z. physik. Ch. **36**. 28; C. **1901**. I. 490.) Bei der Berechnung der elektromotorischen Kraft einer Konzentrationskette hat der Vf. in die von ihm abgeleitete Formel die Werte des VAN'T HOFF'schen Koeffizienten i eingesetzt, die sich aus der Gefrierpunktserniedrigung ergeben. Diese Werte stimmen, wie sich aus den Messungen von LOOMIS und von HAUSRATH ergiebt, bei Chlorkalium und Chlorwasserstoff innerhalb des von JAHN benutzten Konzentrationsgebietes mit den Werten von $1 + \alpha$ überein, wenn man α aus der Leitfähigkeit berechnet. Auch bei Chlornatrium sind die Abweichungen klein und unregelmäfsig bei Verdünnungen unterhalb 0,0065; sie beruhen jedenfalls auf Versuchsfehlern. Dagegen sind sie bei gröfseren Konzentrationen sicher vorhanden. Die Berechnung der Dissociation aus der Gefrierpunktserniedrigung beruht ebenso wie die Berechnung aus den elektromotorischen Kräften auf der Hypothese, dafs die Gasgesetze für die Lsgg. streng gelten. Es hätten beide Berechnungsarten zu gleichen Abweichungen von den Resultaten der Berechnung aus den Leitfähigkeiten führen müssen; die Abweichungen liegen aber in verschiedenen Richtungen. — Bei der Neuberechnung der elektromotorischen Kräfte hat der Vf. nicht, wie JAHN annimmt (Z. physik. Ch. **36**. 453; C. **1901**. I. 869) die von JAHN selbst berechneten Jonenkonzentrationen eingesetzt, sondern die aus der Leitfähigkeit berechneten. Die Folgerung von JAHN und NERNST (Z. physik. Ch. **36**. 596; C. **1901**. I. 984), dafs die Formel des Vf's. mit der von NERNST aufgestellten identisch sei, ist irrig; der Vf. setzt in seine Formel die aus der Leitfähig-

keit oder Gefrierpunktserniedrigung berechneten Werte ein, für welche eben das Verdünnungsgesetz nicht gilt. Die Identität ist erst vorhanden, wenn die Geltung des Verdünnungsgesetzes angenommen wird. (Z. physik. Chem. **37**. 315—22. 31/5.)

BODLÄNDER.

G. Bredig und **W. Reinders**, *Anorganische Fermente. III. Die Goldkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds.* (Vergl. Z. physik. Ch. **37**. 1; C. **1901**. I. 1260.) Nach dem Verf. von BREDIG haben die Vff. Gold unter W. durch den Lichtbogen zerstäubt und dabei kolloidale Goldlsgg. erhalten. Es ergab sich aber, daſs in reinem W. die Zerstäubung schlechter gelingt, als in schwach alkalischer Lsg. Auch bewirkt das kolloidale Gold in neutraler oder saurer Lsg. keine merkliche Zers. des Wasserstoffsuperoxyds. Es wurden deshalb die Verss. über den Einfluſs der kolloidalen Goldlsgg. auf die Zers. des Wasserstoffsuperoxyds in alkalischen Lsgg. unternommen. Verss. über den Einfluſs der Alkalinität bei gleichem Goldzusatz ergaben, daſs die Geschwindigkeit der Zers. des Wasserstoffsuperoxyds mit steigendem Alkalizusatz nur bis zu einem Maximum geht und durch höhere Alkalikonzentration wieder verringert wird. Es sind in schwach alkalischer Lsg. noch 0,0003 mg Gold in einem ccm katalytisch stark bemerklich. Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxyds folgt bei Ggw. von kolloidalem Gold nicht der Gleichung einer Rk. erster Ordnung. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt bei steigender Goldmenge nicht dieser proportional, sondern schneller als sie. Chlorkalium und Natriumphosphat vermindern die Wirksamkeit des Goldes schwach, aber deutlich. Sehr starke Gifte für die katalytische Wirkung des Goldes sind Schwefelnatrium und Cyankalium, wobei, ebenso wie bei Platinsol die Reihenfolge des Giftzusatzes von Einfluſs ist. Die Mengen der wirksamen Gifte sind im Verhältnis zur Goldmenge so klein, daſs man die Giftwirkung nicht auf die chemische Veränderung des Goldes zurückführen kann. Schwächer wird die Katalyse durch Natriumthiosulfat oder durch Natriumsulfit gehemmt. Dagegen wird die Zers. in alkalischer Lsg. durch einen Zusatz von Sublimat beschleunigt. Dieses wirkt dadurch, daſs es durch Wasserstoffsuperoxyd zu Quecksilber reduziert wird, welches wahrscheinlich in kolloidaler Form vorhanden ist und selbst Katalysator für die Zers. des Wasserstoffsuperoxyds ist. Die Reduktion des Quecksilberchlorids durch das Wasserstoffsuperoxyd wird durch die Ggw. von Goldsol oder Platinsol beschleunigt. (Z. physik. Ch. **37**. 323—41. 31/5. Leipzig. (Physik.-chem. Inst.)

BODLÄNDER.

Henry L. Heathcote, *Vorläufiger Bericht über Passivierung. Passivität und Aktivierung des Eisens.* Es werden einzelne Beobachtungen über das Passiv- und Aktivwerden des Eisens unter dem Einfluſs von chemischen Agenzien und des Stromes mitgeteilt. Bei der anodischen Auflösung des Eisens in Schwefelsäure machen sich periodische Stromschwankungen bemerkbar; ebenso erhält man periodische Stromschwankungen, wenn man das Eisen in einem passivierenden Medium — Salpetersäure von D. 1,4 — als Kathode benutzt. Es wird auf gewisse Analogien hingewiesen, die zwischen der Fortpflanzung der Aktivität längs eines passiven Eisenstabes und der Fortpflanzung eines Reizes längs eines Nerves zu bestehen scheinen. (Z. physik. Ch. **37**. 368—73. 31/5. Leipzig. Physik.-chem. Inst.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

H. Dufet, *Krystallographische Bestimmungen. Eisenfluorsilikat*, $FeSiF_6 + 6H_2O$, ist den Fluorsilikaten von Mg, Mn, Zn, Co, Ni, Cu vollkommen isomorph, aber viel stärker doppelbrechend als diese. Es weist ein Rhomboëder von 128°25′ ({2$\bar{2}$01}), das Prisma {2$\bar{1}$00} und die Pyramide {10$\bar{1}$1} auf. — *Natriumdiphosphopentamolybdat*, $P_2O_5(MoO_3)_5Na_2O + 14H_2O$. Rhombisch, 0,7966 : 1 : 1,0726. Optische Axenebene parallel {100}. (Bull. Soc franç. Minéral. **24**. 118—21.) HAZARD.

P. Freundler u. L. Bunel, *Über eine neue Methode der Zersetzung der Bisulfitverbindungen.* Den Beobachtungen der Vff. zufolge vermögen die Alkalinitrite die Bisulfitverbb. zu zerlegen und in dieser Hinsicht in gewissen Fällen die Alkalicarbonate zu ersetzen. So genügt es z. B., die Bisulfitverbindung des Valeraldehyds mit $^1/_2$ Mol. $NaNO_2$ in verd. wss. Lsg. einige Minuten auf 70—80° zu erhitzen, um die Zers. herbeizuführen. Die Ausbeute an Aldehyd ist mindestens die gleiche, wie bei der Zers. durch K_2CO_3. Diese Zers. der Bisulfitverbb. durch die Nitrite ist nicht etwa auf die alkal. Rk. der letzteren zurückzuführen; die sich hier abspielende Rk. ist der Einw. eines Nitrits auf ein Pyrosulfit analog, wenigstens konnten die Vff. unter den Reaktionsprodd. die *Nitrilosulfonsäure*, $N(SO_3H)_3$ (vgl. RASCHIG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 584; C. **87**. 474) in Form ihres K-Salzes isolieren. — Aus der Bisulfitverb. des Citrals läfst sich letzteres durch Nitrit, wie vorläufige Verss. ergeben haben, nicht völlig regenerieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1338—40. [3/6.*].) DÜSTERBEHN.

A. Bach, *Über die Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf trockenes Kaliumpersulfat.* Im Anschlufs an seine frühere Verss. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3111; C. **1900**. II. 1228) untersuchte Vf. die Einw. von H_2SO_4 auf Kaliumpersulfat auch bei Wasserausschlufs, um womöglich zu einem Prod. zu gelangen, welches mit Permanganahydrid etwa die zweifache theoretische O-Menge entwickeln würde. Die Ergebnisse waren im wesentlichen den mit wasserhaltiger H_2SO_4 erzielten ähnlich, denn es liefs sich, unter der Annahme, dafs der gefundene O-Überschufs einer höheren Persäure angehört und jedes überschüssige O-Mol. mit je einem aktiven O-Atom zu einem ozonartigen Dreiring verbunden ist, berechnen, dafs etwa $^2/_3$ des im Persulfat vorhandenen aktiven O in eine höhere Persäure und $^1/_3$ in eine einfache Persäure verwandelt wurden. Die Abwesenheit von W. scheint daher unter den vorhandenen Versuchsbedingungen keinen Einflufs auf das Enstehen und den Zerfall der mit Permangansäureanhydrid reagierenden Persäure auszuüben.

Das Einwirkungsprod. von wasserfreier H_2SO_4 auf trockenes Kaliumpersulfat giebt mit Titansäure die bekannte Hydroperoxydrk. Da die Peroxydschwefelsäure selbst mit Titansäure nicht reagiert u. von einer Hydrolyse zu Hydroperoxyd u. Schwefelsäure hier keine Rede sein kann, so mufs man schliefsen, dafs bei der Einw. von wasserfreier H_2SO_4 auf Kaliumpersulfat ein Prod. entsteht, welches sich gegen Permangansäure u. Titansäure wie Hydroperoxyd verhält. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1520—22. 8/6. [14/5.*] Genf.) PROSKAUER.

G. Cartaud, *Über die zellige Struktur einiger Metalle.* Läfst man geschmolzenes Pb, Sn, Zn, Cd und Bi über eine geeignete Glasplatte fliefsen, derart, dafs das Metall auf derselben in dünner Schicht rasch erstarrt, so erscheint die Oberfläche des Metalles nicht glatt. Wird dieselbe bei etwa 200facher Vergröfserung betrachtet, so erscheint sie beim Bi bereits deutlich krystallinisch, bei den übrigen Metallen dagegen wie von einem zusammenhängenden Netz von Zellen bedeckt. Die zellige Struktur, auf die Vf. (vgl. Original) des näheren eingeht, scheint bei den amorphen Körpern die n. Struktur zu sein. Von BÉNARD bei den Fll. nachgewiesen, findet sie sich wieder auf der weichen, mit absolut. A. behandelten Gelatine und auf Glas, welches der Einw. von Flufssäure ausgesetzt war oder durch Erhitzen in einer Gasflamme matt gemacht wurde. Bei den krystallinischen Körpern verbindet sie sich mit der krystallinischen Struktur und kann diese sogar verdecken. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1327—29. [3/6.*].) DÜSTERBEHN.

G. Friedel, *Ein krystallisiertes Lithiumsilikat.* Bei den Verss., die Beziehungen zwischen Li und Alkalimetallen festzustellen, konstatierte Vf., dafs jeder Glimmer durch die Alkalien am heftigsten angegriffen wird, die er nicht enthält, am wenigsten

durch die für seine Konstitution wesentlichen. Entsprechend greifen lithionhaltige Lsgg. den Muscovit energisch an, wenig dagegen den Lepidolith. Na-Lsgg. wirken kräftig auf den Muscovit, K-Lsgg. viel weniger, beide aber u. besonders die ersteren zersetzen den Lepidolith rasch. Durch Erhitzen einer Lithionlsg. mit einem Überschuſs von gefällter Kieselsäure auf 500° wurde das Disilikat Li_2SiO_3 erhalten, welches später, selbst bis zur Rotglut erhitzt, seine optischen Eigenschaften nicht änderte, im kochenden W. langsam, im kalten kaum merklich zersetzt, von verd. HCl aber rasch gelöst wurde. Krystallographisch und optisch ist es dem Orthosilikat Phenakit geradezu identisch. Die Krystalle sind farblos, durchsichtig, lebhaft glänzend, hexagonal (Grundform: Rhomboëder von 116°7′), D^{15}. 2,529. Einaxig positiv. Die auffällige Übereinstimmung mit dem Phenakit bringt Vf. zu der Überzeugung, daſs die Kieselsäure dieselbe Rolle spielen kann, wie das Wasser in den Zeolithen, von welch' letzterem er bekanntlich nachgewiesen hat, daſs es ohne Änderung des krystallographischen Netzes entfernt werden kann. In diesem Sinne würde das oben beschriebene Li-Silikat zu einem Orthosilikat mit ungefähr einem Molekül „zeolithischer" Kieselsäure. Der Vers., zur Stütze seiner Auffassung intermediäre Verbb. zwischen Ortho- u. Disilikaten darzustellen, schlug fehl, wohl aber wurde durch Schmelzen ein Berylliumlithiumsilikat erhalten, welches dem einfachen Lithiumsilikat u. dem Phenakit vollkommen isomorph war, aber einen beträchtlichen Überschuſs an „zeolithischer" Kieselsäure enthielt. (Bull. Soc. franç. Minéral. **24**. 141—59.) Hazard.

Léon Guillet, *Über die Legierungen des Aluminiums. Verbindungen des Aluminiums und Molybdäns.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1112; C. **1901**. I. 1306). Vf. berichtet heute über die Resultate, welche er bei der Reduktion der Molybdänsäure durch einen mehr oder weniger groſsen Überschuſs von Al erhalten hat. Arbeitet man mit Gewichtsmengen unter 1 kg, so erhält man nur geringe Krystallisationen, verwendet man sehr feines Al, so entstehen nur Metallkörner ohne Krystalle. Es lassen sich die mit der Verarbeitung gröſserer Mengen verbundenen Unbequemlichkeiten umgehen, wenn man die Gemische vorher im Perrot'schen Ofen auf 800—1000° erhitzt oder Kunstgriffe anwendet, um nach Entzündung der M. die Temperatur zu steigern, indem man z. B. einen Sauerstoffstrom auf die Oberfläche leitet. — Bei allen Verss., bei denen Mischungen von einer solchen Zus. benutzt wurden, daſs man theoretisch Legierungen zwischen $AlMo_{15}$ und Al_8Mo erwarten konnte, entstanden gut ausgebildete Metallkörner. Bei den Verss., bei denen die Zus. der Gemische derart gewählt war, daſs man theoretisch zu Legierungen zwischen $AlMo_3$ und Al_4Mo gelangen konnte, entstanden schöne, blätterige Krystalle von der Zus. Al_4Mo, vor allem bei den Gemischen, die der Zus. Al_3Mo, AlMo u. $AlMo_2$ entsprachen. Häufig bildeten sich bei diesen Verss. in den Metallkörnern Höhlungen, die mit fadenförmigen Krystallen von der Zus. AlMo ausgekleidet waren. Andererseits bildeten sich bei den Verss., wo ein sehr groſser Überschuſs von Al angewendet wurde, auf der Oberfläche des Metallkorns häufig sehr voluminöse Nester fadenförmiger Krystalle von der Zus. Al_7Mo.

Sämtliche Krystalle waren rein, d. h. nicht wie bei den Aluminium-Wolfram-Legierungen mit einer Aluminiumschicht bedeckt. Sie werden durch konz. SS. angegriffen, nicht aber, wie es scheint, durch sd. W. Werden die Metallkörner mit verd. Königsw. behandelt, so hinterbleiben Krystalle von verschiedener Zus., mit deren Ermittelung Vf. zur Zeit beschäftigt ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1322—25. [3/6.*].) Düsterbehn.

Boudouard, *Über die Legierungen des Aluminiums und Magnesiums.* Vf. hat die Schmelzbarkeit der Aluminium-Magnesium-Legierungen studiert und zu diesem Zweck den E. mit Hilfe des Le Chatelier'schen App. bestimmt:

Prozente Al	Prozente Mg	Temperatur Grade	Prozente Al	Prozente Mg	Temperatur Grade
100	—	650	35	65	455
90	10	585	30	70	424
80	20	530	25	75	356
70	30	432	20	80	432
60	40	450	15	85	432
50	50	462	10	90	437,5
45	55	445	5	95	595
40	60	450	—	100	635

Konstruiert man aus diesen Zahlen eine Kurve, indem man den Prozentgehalt an Al als Abscisse, die Temperatur als Ordinate einträgt, so erkennt man 2 Maxima (455 und 462°) und 3 Minima (356, 445 und 432°). Diese 2 Maxima lassen auf die Existenz von 2 Aluminium-Magnesium-Verbb. $AlMg_2$ und AlMg schließen. Hinsichtlich ihrer Dehnbarkeit haben nur die Legierungen bis zu 15 % Al, bezw. Mg Interesse. Mit wachsendem Mg-Gehalt nimmt die Sprödigkeit der Legierung bis zu einem Maximum, welches bei 50 % liegt, zu u. darauf wieder ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1325—27. [3/6.*].) DÜSTERBEHN.

C. Chabrié und **E. Rengade**, *Beitrag zur Kenntnis des Indiums.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 566—72; C. **1901**. I. 249 und 774.) DÜSTERBEHN.

P. C. Ray, *Über Merkuronitrit.* (Nach des Vf.'s Originalabhandlung bearbeitet von P. KÖTHNER.) Zur Darst. größerer Mengen von *Merkuronitrit* gießt man in ein hohes, HNO_3 (D. 1,041) enthaltendes Becherglas so viel Hg, daß der Boden des Gefäßes bis auf eine ring- oder hufeisenförmige Fläche damit bedeckt ist, und läßt das Ganze bei Zimmertemperatur stehen. Die sich an der Oberfläche des Metalls allmählich bildenden Krystalle muß man fortwährend mittels eines Glasstabes entfernen, damit die Oberfläche des Metalls der Einw. der S. zugänglich bleibt. Um das so gewonnene Merkuronitrit von eingeschlossenen Hg-Kügelchen und Merkuronitrat zu trennen, muß es mit einer reichlichen Menge W. einige Zeit zum Sieden erhitzt werden, wobei sich ein Teil des Nitrits zers.; aus der heiß filtrierten, gesättigten Lsg. scheidet sich beim Umrühren das Merkuronitrit, $Hg_2(NO_2)_2$, als feines Krystallmehl aus.

Digeriert man 120 g Merkuronitrit mit 69 g Jodäthyl in Rundkolben auf dem Wasserbade, so destilliert zunächst eine geringe Menge *Äthylnitrit* ab; erwärmt man dann im Ölbade weiter, so geht ein Gemisch von Äthylnitrit und Nitroäthan, später, bei 113,5—114°, fast reines *Nitroäthan* über. (Beim Erhitzen über 100° entwickelt Merkuronitrit Stickoxyd.) Der Destillationsrückstand giebt beim Erhitzen auf 190 bis 210° ein citronengelb bis schwarzbraun gefärbtes Sublimat von Merkurojodid.

Fällt man aus einer neutralen Lsg. von Merkuronitrit, die stets etwas Merkuronitrat enthält, das Merkurosalz mittels Kochsalz als Kalomel, so scheiden sich aus dem überschüssig zugesetztes NaCl enthaltenden Filtrate bei freiwilliger Verdunstung zwei *Oxychloride* des *Quecksilbers*, $HgCl_2 \cdot 2HgO \cdot {}^1/_2 H_2O$, ein orangefarbenes und ein schwarzes, ab, von denen letzteres durch NaOH in die gelbe Modifikation übergeführt wird.

Heiße konz. Lsgg. von Merkuro- und Merkurinitrit scheiden beim Mischen mit Lsgg. von Silbernitrit metallisches Hg und Ag ab. (LIEBIG's Ann. **316**. 250—56. 22/5. Calcutta. Presidency College.) HELLE.

A. Mailhe, *Einwirkung von Merkurioxyd auf wässerige Lösungen von Metallsalzen.* H. ROSE (1859) hat angegeben, daß Merkurioxyd aus Lsgg. der Chloride

schwacher Basen diese fällt, nicht aber aus Lsgg. der Sauerstoffsalze. Der Vf. beobachtete bei der *Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Zinksalze*, daſs es aus einer Lsg. von Chlorzink das Oxychlorid $ZnCl_2 \cdot 3ZnO \cdot 3H_2O$ fällt, aus einer Lsg. von Bromzink dagegen monokline farblose Prismen des Salzes $HgBr_2 \cdot ZnO \cdot 8H_2O$, während keine Einw. auf eine konz. Lsg. von Zinksulfat erfolgt. In einer sehr konz. Lsg. von Zinknitrat l. sich das Quecksilberoxyd, und es entsteht allmählich ein mikrokrystalliner Nd. des Salzes $Hg(NO_3)_2 \cdot ZnO \cdot H_2O$, welches durch W. unter B. von Quecksilberoxyd zers. wird. Die Untersuchung der *Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Nickelsalze* ergab, daſs aus Lsgg. von Nickelchlorid das grüne Salz $HgCl_2 \cdot NiCl_2 \cdot 7NiO \cdot 10H_2O$ fällt, daſs Nickelsulfatlsgg. nicht angegriffen werden, und daſs sich das Oxyd in sehr konz. Lsgg. von Nickelnitrat sehr allmählich in hexagonale grüne Blättchen der Formel $2Hg(NO_3)_2 \cdot 3NiO \cdot 8H_2O$ umwandelt. Von den *Kobaltsalzen* reagiert das Kobaltchlorid mit Quecksilberoxyd sehr langsam und unvollständig; es bildet sich ein aus mkr. quadratischen Tafeln bestehendes grünes Pulver der Formel $HgCl_2 \cdot 3CoO \cdot {}^1/_2H_2O$. Mit Kobaltsulfat reagiert das Quecksilberoxyd auch nach mehreren Monaten nicht. In konz. Lsg. von Kobaltnitrat wird das Quecksilberoxyd allmählich durch einen roten, aus kleinen monoklinen Prismen bestehenden Nd. verdrängt, der die Formel $Hg(NO_3)_2 \cdot CoO \cdot 3H_2O$ besitzt. Ähnlich wie auf Zinksalze ist die *Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Kupfersalze*. Aus einer Lsg. des Chlorids wird das basische Salz $CuCl_2 \cdot 3CuO \cdot 4H_2O$ als amorphes, blaues Pulver gefällt, aus einer Lsg. des Bromids das Salz $HgBr_2 \cdot CuO \cdot 3H_2O$ in kleinen quadratischen grünen Tafeln. Durch Kupfersulfatlsg. wird Quecksilberoxyd nur sehr langsam und wenig angegriffen. Kupfernitrat giebt in sehr konz. Lsg. mit Quecksilberoxyd einen blauen, aus quadratischen Prismen bestehenden, durch W. sehr leicht zersetzlichen Nd. der Formel $Hg(NO_3)_2 \cdot CuO \cdot 4H_2O$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1273—75. [28/5.*].)

BODLÄNDER.

Jouniaux, *Über die Reduktion des Chlorsilbers durch Wasserstoff und die umgekehrte Reaktion. Wahre Gleichgewichte.* Man gelangt durch die Einwirkung von Wasserstoff auf Chlorsilber bei höheren Temperaturen zu einem wahren Gleichgewicht der Rk.:

$$H_2 + 2AgCl = 2Ag + 2HCl.$$

Das Gleichgewicht wird von 2 Seiten erreicht. Je gröſser der Druck ist, um so mehr Chlorwasserstoff entsteht entsprechend der thermodynamischen Theorie. Bei steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht ebenfalls zu Gunsten des Chlorwasserstoffs, was damit übereinstimmt, daſs die Wärmetönung der Reduktion des Chlorsilbers negativ ist. Es läſst sich aus der Verschiebung des Gleichgewichtes der Unterschied der molekularen Bildungswärmen von HCl und AgCl nach der bekannten Formel zu 6790 cal. berechnen, während der von BERTHELOT thermochemisch gemessene Wert 7000 cal. beträgt. Ist der Anfangsdruck des Wasserstoffs bei 540° 700 mm, so ist der Gehalt des Chlorwasserstoffs beim Gleichgewicht im Gasgemisch 95 Vol.-%. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1270—72. [28/5.*].) BODLÄNDER.

Berthelot, *Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung über die Reduktion des Chlorsilbers durch Wasserstoff.* Zu der Arbeit von JOUNIAUX bemerkt der Vf., daſs Silber sich bei höherer Temperatur in einer Wasserstoffatmosphäre auflockert. Das deutet auf die B. eines Hydrids von Silber; die B. von ähnlichen binären Verbb. scheint allen Gleichgewichten bei Substitutionen und doppelten Umsetzungen voranzugehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1273. [28/5.*].) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

G. Lunge u. **J. Bebie**, *Beiträge zur Kenntnis der Nitrocellulosen* (Schlufs von C. **1901**. II. 34.) D. Über die Löslichkeit der Nitrocellulosen in Ätheralkohol. Vff. haben l. Prodd. bis fast zur Heptanitrocellulose herunter und bis zur Dekanitrocellulose hinaus erhalten. Da man aber durch ganz geringe Abweichungen in den Nitrierungsgemischen Gefahr läuft, etwas von niedrigeren, resp. höheren unl. Nitrierungsstufen mit hinein zu bekommen, so arbeitet man am besten auf Prodd. mit 17,4—18,4 ccm NO hin. Diese Nitrocellulosen sind unl. in 95%igem A. ebenso in absoluten Ä., dagegen l. in absoluten A. Die Löslichkeit in absolutem A. geht nicht parallel jener in Äther-Alkohol. Das Mischungsverhältnis von A. und Ä. kann man von 1/24 : 1 bis 12 : 1 ändern, ohne die Löslichkeit wesentlich zu beeinflussen.

E. Formel von Kisniemsky. Kisniemsky hat (Memorial des poudre et salpètres **10**. 64) die Zus. des Nitrierungsgemisches auf die Formel: $1 N_2O_5H_2O + aSO_3H_2O + cH_2O$, gebracht und die Gröfse $(1 + a) - c = \mu$ die Charakteristik des Gemisches genannt. Die Nitriergemische mit $\mu > o$ sollen wl., hoch nitrierte Prod. geben, diejenigen mit $\mu < o$ dagegen l., und zwar jene, bei denen μ nur um ein geringes den Wert —1 übersteigt, Prodd. mit möglichst hohem Stickstoffgehalt. Vff. haben ihre Resultate in dieser Weise berechnet und in allgemeiner Übereinstimmung gefunden. Ist aber μ nahe an Null, so liefert dieser Wert, wie übrigens Kisniemsky selbst schon beobachtet hat, keinen Anhaltspunkt mehr, etwa zwischen —0,3 und +0,3 ist man ganz unsicher über die zu erwartenden Eigenschaften. Dieses Intervall schliefst aber gerade eine Anzahl wichtiger Fälle ein. Vff. halten aber die systematische Durchführung von zahlreichen Nitrierungsserien und die graphische Aufzeichnung der Resultate als ein sichereres Mittel, als obige Formel, um aus der Zus. eines Säuregemisches auf die Eigenschaften der damit zu erhaltenden Nitrocellulosen direkt Schlüsse ziehen zu können.

F. Einflufs des Gehaltes der Salpetersäure an Untersalpetersäure auf den Stickstoffgehalt und die Ausbeute an Nitrocellulose. Bis zu einem Gehalt an Untersalpetersäure, der in der Praxis wohl kaum vorkommen dürfte, war ein Einflufs derselben weder in bezug auf den Stickstoffgehalt des Prod., noch auf Ausbeute zu konstatieren.

G. Über den Einflufs der in der Salpetersäure enthaltenen Untersalpetersäure auf die Stabilität der Schiefsbaumwolle. Es herrscht die Ansicht, dafs ein Gehalt der Nitrierungsgemische an Untersalpetersäure, sowohl die Ausbeute, als auch die Stabilität der erzeugten Prodd. zu vermindern vermöge. Experimentell geprüft hat die Frage bisher nur Payen (C. r. d. l'Acad. des sciences **23**. und **24**.), besprochen kürzlich Berthelot (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 519, C. **1900**. II. 891.) Bei der Prüfung der Stabilität ist die Wahl der Stabilitätsprobe von Wichtigkeit, ob die Jodkaliumstärkeprobe nach Abel, der Diphenylaminprobe nach Guttmann oder die Erwärmungsprobe von Thomas gewählt wird. Durch Verss. erweisen die Vff., dafs an der Instabilität der Schiefsbaumwolle das Zurückbleiben minimaler Säuremengen nicht die Hauptschuld haben kann. Luck u. Cross glauben (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 642; C. **1900**. II. 698), dafs die Stabilität wesentlich durch Fremdkörper verschlechtert wird, welche sich durch eine sehr verd. Acetonlsg. entfernen lassen. Vff. haben aber durch dreitägiges Kochen eine dem Maximum der Luck u. Cross'schen Verss. gleichkommende Stabilität erreicht. Vielleicht werden durch das Kochen Nitrierungsnebenprodd., wie sie Will u. Lenze (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 68; C. **98**. I. 441) bei Nitrierung von Kohlehydraten beobachtet haben,

entfernt. Vff. haben daher bei ihren Verss. schliefslich die Schiefsbaumwolle mit W. ausgekocht. Über eine gewisse Grenze hinaus kann aber auch auf diese Weise die Stabilität nicht mehr getrieben werden. Man könnte also unterscheiden zwischen einer temporären Instabilität, verursacht durch Spuren zurückgebliebener Nitriersäure einesteils und Anwesenheit fremder Substanzen anderenteils und einer permanenten Instabilität, die bedingt ist durch die labile Art des Nitrocellulosemoleküls. Die Proben nach ABEL und GUTTMANN gaben korrespondierende Werte, das Verhältnis zwischen Testtemperatur und Zeitdauer der Wärmeprobe ist bei beiden ungefähr dasselbe. Zur Entscheidung der vorliegenden Frage wurden jeweilen zwei Nitrierungen mit demselben Nitrierungsgemisch ausgeführt, die eine mit einem bestimmten Gehalte desselben an Untersalpetersäure, die andere ohne einen solchen. Die beiden Nitrierungen wurden gleichzeitig vorgenommen, und die zwei zu vergleichenden Nitrierungsprodd. erfuhren eine genau gleiche Behandlung in bezug auf Auswaschen Trocknen und Ausführung der Stabilitätsprobe. Zugleich mit der Stabilitätsprüfung wurde gewöhnlich auch die Explosionstemperatur des betreffenden Prod. ermittelt, u. zwar durch Erhitzen von 0,01 g in einem in ein Ölbad gestecktes Gläschen. Die Explosionstemperatur ist abhängig von der Dauer des Erhitzens, sie steht zu derselben in umgekehrtem Verhältnisse. Bei Angabe der Explosionstemperatur sollte daher immer auch die Zeit des Erhitzens angeführt werden. Dabei zeigte sich auch, dafs der Beginn der Zers. (Stabilitätsprobe) und der Eintritt einer plötzlichen vollständigen Zers. (Explosionspunkt) nicht in einem einfachen Verhältnis zu einander stehen. Durch ihre Verss. glauben Vff. endgültig nachgewiesen zu haben, dafs für die Fabrikation der Schiefsbaumwolle ein Gehalt der Salpetersäure an Untersalpetersäure bis zu weiten Grenzen ohne jede Bedeutung ist.

H. Einflufs der Nitrierung bei höherem Wassergehalt auf die Stabilität der Schiefsbaumwolle. Die Nitrierung mit den wasserhaltigeren Säuregemischen liefert ein ganz ebenso stabiles Prod. wie diejenige mit den sonst üblichen konz. Säuregemischen.

I. Verhalten verschiedener Baumwollsorten bei der Nitrierung speziell im Hinblick auf die Darstellung von Kollodionwolle. Nach NETTLEFORT (Chem. News 55. 306) zeigen Holzcellulose und Baumwolle bei der Nitrierung ein verschiedenes Verhalten. Mancherorts ist man der Ansicht, dafs auch verschiedene Baumwollsorten unter sich ebenfalls ein ungleiches Verhalten zeigen. Vff. erhielten mit fünf verschiedenen Sorten Baumwolle, nämlich chemisch-reiner Verbandwatte, zwei amerikanischen Baumwollen (middling fair und Florida) und zwei egyptischen (weifse Qualität Abassi und natürliche gelbe Qualität) die gleichen Nitrierungsprodd. derselben Löslichkeit. Vff. glauben daher nicht, dafs unerwünschte Abweichungen und Resultate bei der Nitrierung von Baumwolle durch die Verwendung verschiedenen Ausgangsmaterials zu erklären seien, sondern möchten sie vielmehr auf ungleiche Nitrierungsbedingungen zurückführen, hauptsächlich auf bisher für unwesentlich gehaltene und übersehene geringe Differenzen im Wassergehalte.

K. Untersuchung käuflicher Sorten von Kollodionwolle (löslicher Nitrocellulose) für Sprenggelatine und Kunstseide. Kollodionwolle wird für ganz verschiedene Zwecke gebraucht. Für chirurgische und photographische Zwecke und vor allem auch für die CHARDONNET'sche Kunstseide wird vollkommen klare Löslichkeit verlangt. Andererseits soll sie mit Nitroglycerin eine gute Sprenggelatine geben. 2 Handelssorten Kollodionwolle, eine für Sprenggelatine, die andere für Kunstseide bestimmt, unterscheiden sich voneinander in ihrer Stabilität nur ganz unwesentlich, auch eine für militärische Zwecke bestimmte Probe von eigentlicher, höchst nitrierter Schiefsbaumwolle war mit ihnen in bezug auf die Explosivität fast identisch.

L. Über das Verhalten der Nitrocellulosen im polarisierten Lichte.

Durch die Nitrierung wird das Verhalten der Baumwollfaser im polarisierten Lichte verändert. Das charakteristische Irisieren derselben mit vorwiegend gelb und braungelbem Aufleuchten geht verloren. Die nitrierte Faser zeigt nur noch schwache Doppelbrechung, die hoch nitrierten leuchten blau auf, während bei den übrigen eine ausgesprochene Farbe nicht zu beobachten war. Dies giebt ein vorzügliches Mittel zur qualitativen Prüfung auf unangegriffene Cellulose und zur Verfolgung des Nitrierungsvorganges an die Hand. Nach Morton-Liebschütz (Mon. scient. [4] 5. 119; C. 91. I. 517) wäre die Hexanitrocellulose (C_{12}···) am gröfseren Glanze der Fasern und ihrer schiefergrauen Farbe zu erkennen, die Pentanitrocellulose an der blauen, und die Tetranitrocellulose an der gelben Farbe. Vff. beobachteten jedoch, dafs bei der Drehung des Objekttisches ehemals graue Fasern zum blauen Aufleuchten kamen, und solche, die vorher blau waren, grau wurden. Die graue Farbe kann daher nicht, wie Morton-Liebschütz glaubte, als Charakteristikum eines bestimmten Nitrierungsgrades angesehen werden. Auch den von Chardonnet angegebenen violetten Übergangston zwischen den hoch nitrierten Cellulosen und der Gruppe der Kollodionwollen konnten Vff. nicht beobachten. Nach ihrer Ansicht gestattet die Beobachtung mit dem Polarisationsmikroskop bei noch erhaltener Struktur der Faser, d. h. beim Nitrieren mit konz. Säuregemischen, die unveränderte Cellulose durch das Irisiren und die hoch nitrierten Prod. von Dekanitrocellulose an durch das blaue Aufleuchten zu unterscheiden, fernere Unterscheidungen sind jedoch nicht möglich, und bei etwas verd. Säuregemischen, wie sie zu Kollodionwollen führen, wobei die Struktur verloren gehen kann, wird in diesem Falle sowohl die Erkennung der unveränderten Cellulose, wie auch die der verschiedenen Nitrierungsstufen nicht erreicht.

M. Färbungen der Nitrocellulose mit Jod. Durch Jod und Schwefelsäure wird Cellulose tiefblau, Nitrocellulose braun gefärbt, letztere wird durch Auswaschen wieder weifs. Durch Jod allein war nur bei den eigentlichen Schiefsbaumwollen bleibende Färbung nicht zu beobachten. Bei der niedrigen nitrierten Cellulose blieb auch nach dem Auswaschen eine Braunfärbung, welche mit abnehmendem Nitrierungsgrade zunahm. Diese Verschiedenheit der Färbung ist aber nicht so ausgeprägt, dafs man darauf eine genaue Bestimmung des Nitrierungsgrades begründen könnte, und scheint mit der B. von Oxycellulose im Zusammenhang zu stehen. Die mit verd. Alkalien gel., durch Schwefelsäure wieder ausgefällte Oxycellulose giebt mit Jod eine dunkelgrünbraune Färbung. (Z. f. angew. Ch. **14**. 537—43 u. 561—68. 28/5. u. 4/6. Zürich. Techn.-chem. Lab. des Polytechnikums.) Woy.

C. F. Cross u. E. J. Bevan, *Über Cellulosexanthogensäure.* Bei der ersten Darst. des Natriumcellulosexanthogenats wurden die Reagenzien im Verhältnis $C_6H_{10}O_5$: $2NaOH : CS_2$ angewandt (Cross, Bevan, Beadle, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1090; C. **93**. II. 32), die Menge des Alkalis also doppelt so grofs gewählt, als einer Formel $NaS·CS·O·C_6H_9O_4$ entsprechen würde. Das zweite Molekül NaOH schien mit dem Celluloserest verbunden zu sein, bezw. die Cellulose hydratisiert oder partiell hydrolysiert zu haben. Da im Laufe dieser Rkk. die Cellulose zweifellos in das Hydrat $C_6H_{10}O_5·H_2O$, bezw. $C_6H_{10}O_5·NaOH$ übergegangen sein dürfte, so wäre die Formel des primär entstandenen Na-Salzes der Cellulosexanthogensäure $NaS·CS·O·C_6H_9O_4·NaOH$ zu schreiben. Dieses Salz ist jedoch nicht isolierbar; in den Lsgg. geht es allmählich in Xanthogenate mit C_{12}, bezw. C_{24} über; letzteres Derivat ist in W. unl., in verd. Ätzalkalien jedoch ohne Schwierigkeit l. — Der direkte Nachweis von OH-Gruppen in den Alkalicellulosen ist nicht möglich, weil diese Salze von W. dissociiert werden; doch gelang die Darst. von Benzoylverbb. Das *Cellulosemonobenzoat*, $C_6H_9O_4·O·COC_6H_5$, erhält man zu 80—85°/$_0$ der Theorie, wenn man die Reagenzien im Verhältnis $C_6H_{10}O_5$: 2—2,5 NaOH : 1—1,5 $C_6H_5CO·Cl$ anwendet; in ihm ist die faserige Struktur des Materials noch nicht verändert. Eine *Dibenzoylverbindung*, $C_6H_8O_3$(O·

COC_6H_5), welche mit kleinen Mengen der Monobenzoats verunreinigt ist, bildet sich bei Verwendung von 7 NaOH und $5 C_6H_5CO \cdot Cl$ auf $1 C_6H_{10}O_5$; die amorphe M. läßt die Struktur des Ausgangsmaterials nicht mehr erkennen. — Die *Alkalisalze der Cellulose* werden weder von den Monocarboxylsäuren (Essigsäure), noch von den hydroxycarboxylierten SS. (Milchsäure) der Fettreihe zerlegt. Da jedoch diese SS. sämtliche salzartige Nebenprodd. der primären Rk., sowie auch die Substanzen, welche bei längerer Einw. von Alkalien infolge Veränderung des CS·S-Komplexes aus den Xanthogenaten entstehen, zerlegen, so ist durch diese Beobachtung ein Mittel zur Reinigung und Trennung der verschiedenen Derivate gefunden. Die l. c. beschriebenen Prodd. müssen jetzt als Gemische angesehen werden; die Lsgg. waren nur von geringer Beständigkeit u. erstarrten leicht zu MM., welche Cellulose (-Hydrat) enthielten. Diese *„Reversion“* besteht in einer freiwilligen Zers. unter Abspaltung der CS·S-Gruppen; durch Zusatz von SS. läßt sie sich sehr beschleunigen. Die früher für die freie *Cellulosexanthogensäure* angesehene zers. Substanz ist mithin nichts anderes als ein Gemenge von Reversionsprodd. und Cellulosehydrat mit den relativ beständigen, unl., hydratisierten Salzen der C_{24}-Cellulosexanthogensäure. Die Reinigung des überdies gelatinösen Materials konnte mit den seinerzeit angewendeten Mitteln (A., konz. Kochsalzlsgg.), wie jetzt erklärlich ist, nicht zum Ziel führen. — Bei dieser Gelegenheit erörtern die Vff. die besonderen Schwierigkeiten, denen man bei der Bearbeitung des Cellulosegebietes begegnet, und weisen darauf hin, daß hier die Verfolgung der quantitativen Verhältnisse der einzelnen Rkk. ein wichtiges Hilfsmittel für die Erkennung der Konstitution ist. — Die *Analyse der Cellulosexanthogenate* wird jetzt wie folgt ausgeführt: Da das mit der CS·S-Gruppe in Verb. stehende Alkali durch Essigsäure nicht abgespalten wird, so läßt es sich titrimetrisch bestimmen, indem man das Material mit Normalessigsäure in geringem Überschuß behandelt, das Cellulosederivat durch gesättigte Kochsalzlsg. abscheidet, den Nd. auswäscht und in den Filtraten die S. titriert. Das Gesamtalkali wird in einem anderen Teil der Probe durch Kochen mit überschüssiger Normalschwefelsäure (um völlige Zers. zu sichern und die Cellulose zu dehydratisieren) u. Zurücktitrieren der unverbrauchten S. bestimmt. Die Differenz der beiden Titrationen ergiebt das mit der Cellulosesäure verbundene Alkali. Das Resultat kann kontrolliert werden durch direkte Bestimmung des Xanthogenats; hierbei wird der Nd. mit Salzlsg. oder verd. A. gewaschen, dann in W. verteilt und mit Normalschwefelsäure zers. — Da die Alkalixanthogenate mit Jod unter B. von Dioxysulfocarbonaten reagieren:

$$2\,CS{<}{}^{O\cdot R}_{S\cdot Na} + J_2 = CS{<}{}^{O\cdot R}_{S}\text{———}{}^{R\cdot O}_{S}{>}CS + 2\,NaJ,$$

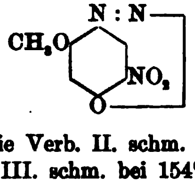
das Halogen also im selben molekularen Verhältnis wie die SS. einwirkt, so müssen bei reinen Cellulosexanthogenaten die mit Normaljodlsg. und Normalsäuren gewonnenen Zahlen identisch sein. — Den Schwefelgehalt ermittelt man durch Oxydation mit Alkalihypochlorit und Wägung als $BaSO_4$; die Cellulose wird nach einem der bekannten Verff. ermittelt. — Das Verhältnis Na : S entsprach in den isolierten Prodd. dem von der Formel OR·CS·SNa verlangten; das Verhältnis der beiden zur Cellulose war angenähert gleich dem für ein Multiplum von $C_6H_{10}O_5$ erforderten, doch sind hierbei drei Stadien zu unterscheiden: a) In dem Originalprod. der Rk. scheint der Cellulosekomplex der Reihe C_6 anzugehören; die Verb. wird von neutralen dehydratisierenden Mitteln, selbst nach dem Ansäuern, nicht gefällt. — b) Die nach 24-stündigem Stehen entstandene *Viskose*lsg. enthält als charakteristischen Bestandteil ein C_{12}-Xanthogenat; dasselbe ist einige Tage haltbar u. in reiner Form isolierbar. — c) Aus Viskose, welche sich im Stadium des Festwerdens befindet, läßt sich durch Ansäuern ein C_{24}-Xanthogenat abscheiden, das in W. unl. ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1513—20. 8/6. [4/5.] London.) STELZNER.

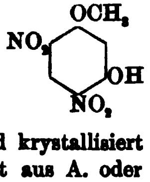
Felix Kaufler, *Über aromatische Dicarbylamine.* Bei der Einw. von Chlf. + KOH auf aromatische Diamine haben GRASSI-CRISTALDI u. LAMBARDI (Gaz. chim. ital. **25**. I. 224; C. **95**. I. 877) Dicarbylamine nicht erhalten können; man gewinnt jedoch 10—20°/₀ der theoretischen Menge an den gewünschten Basen, wenn man konz., mit 10—20°/₀ A. vermischte Kalilauge und einen großen Chlf.-Überschuß anwendet, so daß das Reaktionsprod. in dem Maße, wie es entsteht, in das Chlf. übergeht und so vor der Zers. durch das Alkali geschützt ist. Nach 2—5-stündigem Kochen hebt man die Chlf.-Schicht ab, versetzt mit Ä., wäscht mit verd. Schwefelsäure, dann mit W., trocknet mit $CaCl_2$ und verdunstet. — *p-Phenylendicarbylamin*, $C_6H_4(NC)_2^{1,4}$. Widerlich riechende, zers. Nadeln; schwärzt sich bei 130—140°; lagert sich bei 230—260° mit explosionsartiger Schnelligkeit in *Terephtalsäurenitril*, $C_6H_4(CN)_2^{1,4}$, um; giebt mit äth. Bromlsg. ein *Tetrabromid*, $C_8H_4N_2Br_4$ (Nadeln, F. 137 bis 138°). — *m-Phenylendicarbylamin*, $C_6H_4(NC)_2^{1,3}$. Nadeln, die sich innerhalb eines Tages in eine schwarzbraune, amorphe M. verwandeln, sich bei 75° schwärzen u. bei 90—95° unter Gasentw. schmelzen. — Die Umlagerung ergab *Isophtalsäurenitril*, $C_6H_4(CN)_2^{1,3}$, vom F. 154—155°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1577—79. 8/6. [20/5.] I. Chem. Univ.-Lab. Wien.) STELZNER.

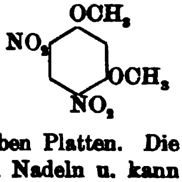
R. Meldola und **I. V. Eyre**, *Die Diazotierung des Dinitroanisidins und die Konstitution des entstehenden Produkts.* Vff. teilen, veranlaßt durch eine Arbeit von FREYSS (Bull. Soc. ind. Mulhouse **70**. 375; C. **1901**. I. 739) über denselben Gegenstand die Fortsetzung ihrer früher (MELDOLA und WECHSLER, Proceedings Chem. Soc. **14**. 226; J. Chem. Soc. London **77**. 1172; C. **99**. I. 193; **1900**. II. 958) veröffentlichten Unterss. mit.

Die bei Einw. eines Nitrits auf Dinitroanisidin in essigsaurer Lsg. erhaltene Diazoverb. ist ein *Diazoxyd* der Formel I. Der wichtigste Beweis für die Konstitution ist die leichte Überführbarkeit in Nitroresorcinmonomethyläther, $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot OH \cdot OCH_3 = 1:2:4$. Man löst zu diesem Zweck das Diazoxyd in alkoh. KOH, wobei schon in der Kälte Zers. eintritt, verdünnt mit W., säuert an und reinigt den sich krystallinisch ausscheidenden Methyläther durch Dest. im Dampfstrom. Aus dem Monomethyläther erhält man durch Schwefelsäuredimethylester bei Ggw. von Alkali den Dimethylester vom F. 72—73°.

Der *Nitroresorcinmonomethyläther* liefert leicht ein Benzoylderivat, $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot OC_7H_5O \cdot OCH_3 = 1:2:4$, flache Nadeln aus A. vom F. 95°. Er löst sich in Essigsäure, die Lsg. färbt sich durch Zinkstaub intensiv blau. Bei der Reduktion mit Zn und Essigsäure bei Ggw. von Acetanhydrid entsteht das *Acetaminoderivat*, $C_6H_3 \cdot NHC_2H_3O \cdot O \cdot OH \cdot OCH_3 = 1:2:4$; es bildet glänzende, flache Nadeln aus A., welche bei 164—165° schmelzen und an der Luft sich bräunen. Durch kalte, rauchende HNO_3 wird sowohl der Nitroresorcinmonomethyläther als auch der Dimethyläther nitriert unter B. von Dinitroverbb. folgender Konstitution II. und III.:

I. 

II. 

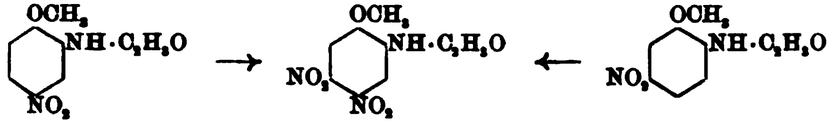
III. 

Die Verb. II. schm. bei 110,5° und krystallisiert aus A. in gelben Platten. Die Verb. III. schm. bei 154°, krystallisiert aus A. oder W. in kleinen Nadeln u. kann auch direkt aus Resorcindimethyläther durch Nitrierung erhalten werden. Das zuerst erwähnte Diazoxyd ist gegen SS. sehr beständig; beim Kochen mit HJ aber wird es zersetzt unter B. von Jodonitroresorcinmethyläther, $C_6H_2 \cdot OCH_3 \cdot OH \cdot NO_2J = 1:3:4:6$ (MELDOLA und WECHSLER, l. c.).

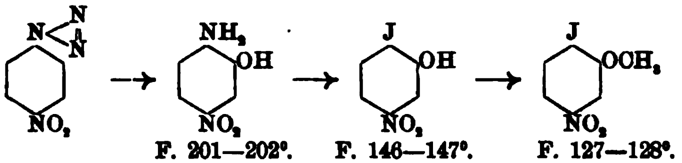
Das früher (l. c.) beschriebene *Azo-β-naphtolderivat* hat die Formel $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot$

$OCH_3 \cdot OH \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6OH$ u. besitzt infolge der in p-Stellung befindlichen Hydroxylgruppe Phenolcharakter. In k., wss. Alkali löst es sich mit bordeauxroter Farbe u. wird durch SS. unverändert gefällt. Bei Einw. von Ammoniumsulfid entsteht keine Amidoazoverb., wodurch die Ansicht, daſs die Nitrogruppe nicht in p-Stellung zur Azogruppe steht, bestätigt wird.

Die Konstitution des früher beschriebenen *Dinitroanisidins* vom F. 188° ergab sich daraus, daſs sein Acetylderivat erhalten wurde durch Nitrierung der beiden Nitroacetanisidide, welche sich bei der Nitrierung von o-Acetanisidid bilden:



Kocht man das Gemisch der bei der Nitrierung von o-Acetanisidid erhaltenen Nitroacetylderivate mit verd. Alkali u. löst die gebildeten Nitroanisidine in h. verd. H_2SO_4, so krystallisiert beim Abkühlen nur das Sulfat des p-Nitro-o-anisidins aus, welches bei Behandlung mit verd. Alkali reines *p-Nitro-o-anisidin*, $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot NH_2 \cdot OCH_3$ = 1 : 4 : 5, liefert. Die Konstitution dieser Verb. wurde sowohl durch Überführung in das von MELDOLA zuerst beschriebene (Proceedings Chem. Soc. **12**. 125; C. **96**. II. 350) p-Nitroguajakol als auch auf andere Weise nachgewiesen. Diazotiert man p-Nitro-o-anisidin u. ersetzt die Aminogruppe durch Jod, so erhält man strohfarbene Krystalle eines Jodonitroanisols vom F. 127—128°. Die Konstitution dieser letzteren Verb. nun entspricht derjenigen des von FRIEDLÄNDER und ZEITLIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 196; C. **94**. I. 467) erhaltenen Nitroaminophenols vom F. 201 bis 202°. Verwandelt man dieses in das entsprechende Jodonitrophenol u. behandelt dessen amorphes Ag-Salz mit Methyljodid, so erhält man dasselbe Jodonitroanisol wie aus p-Nitro-o-anisidin.



Vereinigt man das diazotierte p-Nitro-o-anisidin mit β-Naphtol in NaOH-Lsg., so erhält man eine *Nitroazoverbindung*, welche aus Eg. in roten metallischen Nadeln vom F. 269° krystallisiert. Die Verb. löst sich in alkoh. NaOH-Lsg. mit violetter Farbe, ebenso auch in konz. H_2SO_4. Erhitzt man die Lsg. in alkoh. NaOH-Lsg. mit Ammoniumsulfid und verd. mit W., so scheidet sich die *Amidoazoverbindung*, $NH_2 \cdot C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, in bronzefarbigen Blättchen aus, welche über 300° schmelzen. Die Lsg. des Körpers in A. ist bordeauxrot und färbt sich durch HCl orange. In h. wss. HCl löst es sich mit dunkelroter, in konz. H_2SO_4 mit magentaroter Farbe, welche beim Verdünnen in orange übergeht. Die Reduzierbarkeit der Nitrogruppe in der Nitroazoverb. ohne Abtrennung des Stickstoffatoms der Azogruppe ist ein Beweis, daſs die beiden Gruppen in p-Stellung zu einander stehen.

Die Konstitution von CAHOURS' Nitroanisidin (MELDOLA, WOOLCOTT u. WRAY, l. c.) wurde noch weiter bewiesen durch Überführung in das entsprechende Jodonitroanisol, $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot J \cdot OCH_3$ = 1 : 3 : 4, vom F. 95—96°.

Vff. waren zur Zeit des Erscheinens der Arbeit von FREYSS auch mit Verss. beschäftigt, die Konstitution des *Dinitroanisidins* aufzuklären. Durch Reduktion mit Sn u. HCl erhält man ein *Triaminoanisol*, das ein krystallinisches Chlorhydrat bildet, aber sehr unbeständig ist und an der Luft in einen dunkelvioletten Farbstoff

übergeht. Erhitzt man äquimolekulare Mengen des Triamins mit Phenanthrenchinon in Eisessiglsg., so bildet sich ein *Aminoazin*, dessen Chlorhydrat durch HCl als tiefroter Niederschlag gefällt wird. Die freie Base bildet ein Pulver, welches sich in A. mit prächtig grüner Fluoreszenz löst. Aus h. Toluol krystallisiert sie mit 1 Mol. Toluol in braunen Nadeln, welche bei ca. 237° schmelzen, vorher aber erweichen. Sie besitzen die Formel $CH_3O \cdot NH_2 \cdot C_6H_2<\begin{smallmatrix} N \cdot C \cdot C_6H_4 \\ | \quad \| \quad | \\ N \cdot C \cdot C_6H_4 \end{smallmatrix} + C_7H_8$. Durch die B. dieses Azins wird bewiesen, daſs das Triaminoanisol zwei Aminogruppen in o-Stellung enthält. Das Dinitroacetanisidid giebt bei der Reduktion keine Anhydrobase, eine Stütze für die Ansicht, daſs die Acetaminogruppe nicht in o-Stellung zur Nitrogruppe steht.

Das Resultat dieser Unters. bestätigt die Ansicht, daſs bei der Diazotierung von 3,4-Dinitro-o-anisidin in essigsaurer Lsg. die 4-Nitrogruppe eliminiert wird, wahrscheinlich nach der Gleichung:

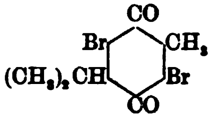
$$CH_3O \cdot NO_2 \cdot C_6H_2<\begin{smallmatrix} N_2 \cdot OH \\ NO_2 \end{smallmatrix} = CH_3O \cdot NO_2 \cdot C_6H_2<\begin{smallmatrix} N_2 \\ | \\ O \end{smallmatrix} + HNO_2.$$

Zur Charakterisierung der beiden Mononitroanisidine und des Dinitroanisidins wurden noch deren Benzoylderivate dargestellt. $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot NH(C_7H_5O) \cdot OCH_3$ = 1 : 4 : 5, weiſse Nadeln aus A. F. 149—150°. $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot NH(C_7H_5O) \cdot OCH_3$ = 1 : 3 : 4, dünne Nadeln aus A. F. 160—161°. $C_6H_2 \cdot (NO_2)_2 \cdot NH \cdot (C_7H_5O) \cdot OCH_3$ = 1 : 2 : 5 : 4, Blättchen aus Essigsäure, F. 185—186°. Vff. werden die Unters. fortsetzen. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 131—35. 3/6. [31/5.].) Fahrenhorst.

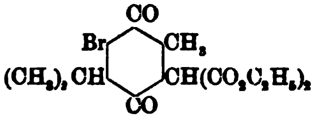
M. O. Forster und **W. Robertson**, *Die Darstellung und Eigenschaften des 2,6-Dibrom-4-nitrosophenols.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., s. C. **1901**. I. 1309.) *2,6-Dibrom-4-nitrosophenol*, $C_6H_3O_2NBr_2$, bildet dunkelbraune Nadeln aus A., welche sich zwischen 168 und 175° zers. Kaliumderivat, $C_6H_2O_2NBr_2K + H_2O$. grüne Blättchen aus W. Acetylderivat, $C_8H_5O_3NBr_2$. Karminrote Nadeln aus A. F. 122° unter Zers. Benzoylderivat, $C_{13}H_7O_3NBr_2$, gelbe Nadeln aus Äthylacetat, F. 197°. *2 : 6-Dibrom-4-aminophenol* ist in reinem Zustand farblos. Es zers. sich bei 190°. Benzoylderivat bildet weiſse Nadeln aus A. vom F. 208°, welche am Licht sich rosa färben. (J. Chem. Soc. London **79**. 686—90. 3/6. London. Royal College of Science.) Fahrenhorst.

J. Hoffmann, *Über einige Derivate des Dibromthymochinons.* Eine mit Na-Äthylat versetzte alkoh. Suspension von *Dibromthymochinon* (I.) und Malonester färbt sich bald tiefblau, u. nach einstündigem Stehen liefert das Filtrat beim Verdünnen und Ansäuern den *6-Brom-1,4-thymochinon-3-malonsäurediäthylester* (II.); gelbe Nadeln aus Lg.; F. 78°. — Ba-Salz, $(C_{17}H_{20}O_6Br)_2Ba$. Amorphes, blaues Pulver; l. in Bzl., A., Ä. — Mit anderen Methylenverbb. (Cyanessigester, Acetessigester) gab das Dibromthymochinon zwar die charakteristische Farbrk., jedoch nur ölige Prodd.; durch Kochen der alkoh. Lsg. mit aromatischen Aminen wurden nicht die Bromatome, sondern die Methylgruppe des Chinons durch den Rest der Amine verdrängt. Mit p-Toluidin entstand so — allerdings nur zu etwa 20% der Theorie — das *2-p-Toluidino-3,6-dibrom-5-isopropyl-1,4-chinon* (III.); dunkelviolette Nadeln aus A.; F. 195°.

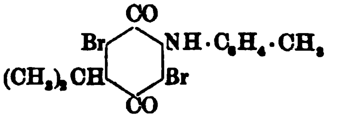
I.



II.



III.



Mit Anilin bildete sich das *2-Anilino-3,6-Dibrom-5-isopropyl-1,4-chinon*, $C_{15}H_{15}O_2NBr$; dunkelblaue Nadeln aus A.; F. 170°. CARSTANJEN (J. pr. Chem. (2) **3**. 57) erhielt bei der gleichen Rk. eine von ihm nicht analysierte Substanz, die er als Dianilinothymochinon auffafste. — Durch 2—3stündiges Kochen mit 20%iger alkoh. Schwefelsäure gehen die beiden Aminderivate in *2-Oxy-3,6-dibrom-5-isopropyl-1,4-chinon*, $C_9H_8O_3Br_2$, über; rotbraune Nadeln aus Lg.; F. 143°; ll. in A., Bzl., Ä.; Lsg. in verdd. wss. Alkalien und Ammoniak violettrot. — Ag-Salz, $C_9H_7O_3Br_2Ag$. Rote Nadeln. — *2-Methoxy-3,6-dibrom-5-isopropyl-1,4-chinon*, $C_{10}H_{10}O_3Br_2$, aus dem Ag-Salz durch mehrstündiges Kochen mit Jodmethyl in Ä. dargestellt; gelbe Blättchen aus Methylalkohol; F. 62—63°. — Mit Jodäthyl wurde auf demselben Wege das *2-Äthoxy-3,6-dibrom-5-isopropyl-1,4-chinon*, $C_{11}H_{12}O_3Br_2$, gewonnen; goldgelbe Blätter aus A.; F. 59—60°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1558—61. 8/6. [15/5.] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule Berlin.) STELZNER.

Enrico Rimini, *Über eine neue Reaktion der Aldehyde.* (Vergl. ANGELI und ANGELICO, Gaz. chim. ital. **30**. I. 593; Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10**. I. 249; C. **1900**. II. 362; **1901**. I. 1192.) Ganz analog wie die Nitrohydroxylaminsäure verhält sich auch die PILOTY'sche Benzolsulfonhydroxamsäure. In alkal. Lsg. zerfällt sie gemäfs der Gleichung:

$$C_6H_5SO_2\cdot NHOH = C_6H_5SO_2H + NOH$$

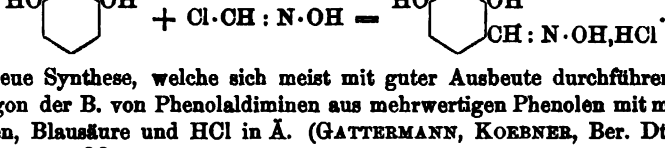
in Benzolsulfinsäure u. den Rest NOH, der von Aldehyden unter B. von Hydroxamsäuren gebunden wird. Letztere geben deutlich ihre charakteristischen Rkk., während, wenn man von der Nitrohydroxylaminsäure ausgeht, die gleichzeitig entstehende salpetrige S. leicht störend wirken kann. Jedenfalls läfst sich diese spezifische Rk. — weitere Mitteilungen sollen folgen — zum qualitativen u. quantitativen Nachweis von Aldehyden verwenden.

I. Benzaldehyd. Zu einer Lsg. von 3,25 g Benzaldehyd in wenig A. fügt man 30 ccm einer Doppeltnormalkalilauge, läfst in das Gemisch 5 g der PILOTY'schen S. fallen und giebt noch 15 ccm der KOH-Lsg. hinzu. Nach beendeter Rk., bei der keine Gasentw. auftreten darf, verjagt man den A., neutralisiert den Rückstand mit Essigsäure, filtriert u. fällt im Filtrat mittels Kupferacetatlsg. das hellblaue Kupfersalz der *Benzhydroxamsäure*, während die Benzolsulfinsäure gel. bleibt. Zur Gewinnung der freien Benzhydroxamsäure zers. man das gut gewaschene u. in wenig W. eingeweichte Kupfersalz mittels verd. HCl, filtriert u. extrahiert das Filtrat mehrmals mit Ä. Derselbe hinterläfst beim langsamen Verdampfen eine weifse M., die nach dem Waschen mit Ä. und Trocknen im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz der Zus. $C_6H_5\cdot C(OH)(NOH)$ entspricht u. bei 131—132° schm. Beim Kochen mit verd. SS., wie z. B. mit H_2SO_4, spaltet sie sich in Benzoësäure und Hydroxylaminsulfat. — II. Piperonal. Man versetzt eine Lsg. von 4,5 g Piperonal in A. mit 30 ccm KOH, 5 g PILOTY'scher S. und 15 ccm KOH, verjagt den A., filtriert u. säuert das Filtrat mit verd. H_2SO_4 an. Die so gefällte, aus Aceton umkrystallisierte *Piperonalhydroxamsäure*, $(CH_2O_2)C_6H_3C(OH)(NOH)$, weifse M., F. 172—173°, liefert in Na_2CO_3-Lsg. nach dem Ansäuern mit Essigsäure auf Zusatz von Kupferacetat ein hellgrünes, unl. Kupfersalz, $C_8H_5O_4NCu$ (Formel I.). — Aus den Mutterlaugen der Piperonalhydroxamsäure liefs sich durch Ausäthern und Umkrystallisieren aus Bzl. die *Benzolsulfinsäure*, $C_6H_5\cdot SO_2H$, F. 83°, gewinnen, die noch durch ihr Silbersalz, $C_6H_5\cdot SO_2Ag$, identifiziert wurde. — III. Anisaldehyd. In analoger Weise, wie vorher beschrieben, bekommt man aus 4 g Anisaldehyd, 30 ccm KOH, 5 g PILOTY'scher S. und 15 ccm KOH nach vorsichtigem Ansäuern mit verd. H_2SO_4 unter Zusatz von Methylorange die *Anishydroxamsäure*, $(CH_3O)C_6H_4C(OH)(NOH)$, aus Aceton umkrystallisierbare M.,

I. $(CH_2O_2)C_6H_3\cdot C{<}^{NO}_{O}{>}Cu$ II. $CH{<}^{NO}_{O}{>}Cu + H_2O$ III. $CH_3\cdot C{<}^{NO}_{O}{>}Cu$

F. 166°. — IV. Furfurol. Man versetzt 2,8 g Furfurol mit 45 ccm KOH und 5 g der PILOTY'schen S. und fällt mittels Kupferacetat. Das in wenig W. eingeweichte und in verd. HCl vollständig gel. Kupfersalz filtriert man und extrahiert das Filtrat nach dem Waschen mit Ä. wiederholt (12—15-mal) mit Essigester. Nach dem Verdunsten des Essigesters löst man in Aceton, behandelt in der Kälte mit Tierkohle, vertreibt das Aceton, wäscht mit Ä. und gewinnt so die reine *Furfurhydroxamsäure*, $C_4H_3O \cdot C(OH)(NOH)$, F. 128°. — V. Formaldehyd. Man behandelt 3 g einer 40%ig. Formaldehydlsg. mit 45 ccm KOH und 5 g der PILOTY'schen S., erwärmt zweckmäßig 20 Minuten im Wasserbade, neutralisiert mit verd. Essigsäure u. fällt im Filtrat mittels Kupferacetat das Kupfersalz der *Formhydroxamsäure*, $CHO_2NCu + H_2O$ (Formel II.). — VI. Äthylaldehyd. Der mit der vierfachen Menge W. verd. Äthylaldehyd liefert in gleicher Weise wie der Formaldehyd das Kupfersalz der *Acethydroxamsäure*, grüner, voluminöser Nd. der Zus. $C_2H_3O_2NCu$, dem Vf. die Formel III. zuschreibt im Gegensatz zu der von CRISMER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **3**. 121) für dieses Salz angenommenen Konstitution. — VII. Isovaleraldehyd. Eine Lsg. von 2,8 g Isovaleraldehyd in A. liefert in der für die aromatischen Aldehyde beschriebenen Weise ein hellgrünes Kupfersalz der *Isovalerianhydroxamsäure*, $C_5H_9O_2NCu$, das auch eine analoge Konstitution wie die Kupfersalze der Acethydroxamsäure etc. besitzen wird. — Wie die beschriebenen Aldehyde reagieren noch folgende geprüften Aldehyde: *Valeraldehyd*, *Akrolein*, *Citral*, *Glyoxal*, *Glycerinaldehyd*, *Salicylaldehyd* und der *Aminovaleraldehyd*, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COH$, von WOLFFENSTEIN und schliefslich auch die *Ameisensäure*. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10**. I. 355—62. 5/5. Palermo. Chem.-pharmazeut. Univ.-Lab.) ROTH.

Roland Scholl u. **Ernst Bertsch**, *Synthetische Verwendung des Knallquecksilbers. II. Mitteilung: Eine Synthese von Phenolaldoximen* (vgl. J. H. ZIEGLER, DRP. 114195; C. **1900**. II. 995). Wie SCHOLL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3492; C. **1900**. I. 104) nachgewiesen hat, lassen sich aromatische KW-stoffe durch Knallquecksilber u. $AlCl_3$ direkt in Aldoxime umwandeln. Da das $AlCl_3$ als Kondensationsmittel bei Phenolen nur unter Bedingungen brauchbar ist (vgl. GATTERMANN, BERCHELMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1765; C. **98**. II. 427), die für die Zwecke der Vff. nicht inne zu halten waren, u. andererseits aus Phenolen u. Knallquecksilber allein Urethane entstehen (SCHOLL, KAÇER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 51; C. **1900**. I. 405), mufste das Verf., um wenigstens bei einer beschränkten Zahl von Phenolen durchführbar zu sein, wie folgt umgestaltet werden: Behandelt man Knallquecksilber mit konz. Salzsäure oder äther. HCl bei niederer Temperatur, so geht es in das ätherl., sehr zers. *Monochlorformaldoxim*, $CHCl:N \cdot OH$ (SCHOLL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2816; C. **94**. II. 940; NEF, LIEBIG's Ann. **280**. 303; C. **94**. II. 731) über; dieses wirkt auf einwertige Phenole nicht ein, setzt sich aber mit solchen mehrwertigen Phenolen, welche m-ständige Hydroxyle u. dazu eine freie p-Stellung haben, schon bei 0° unter B. von Oxyaldoximchlorhydraten um; z. B.:



Die neue Synthese, welche sich meist mit guter Ausbeute durchführen läfst, ist ein Analogon der B. von Phenolaldiminen aus mehrwertigen Phenolen mit m-ständigen Hydroxylen, Blausäure und HCl in Ä. (GATTERMANN, KOEBNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 278; C. **99**. I. 607). Verss., sie auf aromat. Amine auszudehnen, blieben erfolglos. Auf *Dimethylanilin* wirkt das Knallquecksilber als Oxydationsmittel; wahrscheinlich nach vorhergehender Isomerisation des Fulminats zum Cyanat entsteht, neben einer gelben *Base* $C_{20}H_{24}O_2N_4$ noch unbekannter Konstitution, *Tetramethyl-p,p'-diaminodiphenylmethan*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$.

Zur Darst. von *β-Resorcylaldoxim*, $(HO)_2^{1,3}C_6H_3(CH:N\cdot OH)^4$, wird eine Lsg. von 10 g Resorcin in 80 ccm abs. Ä., in welcher 21 g ätherfeuchtes Knallquecksilber suspendiert sind, unter beständigem Umschütteln und Kühlen mit einer Kältemischung mit trockenem HCl gesättigt. Nachdem das Ganze über Nacht im Eisschrank gestanden hat, gieſst man die rotbraune Ä-Lsg. samt dem Niederschlag in 300 ccm Eiswasser, äthert aus, konzentriert die Ä.-Lsg. auf 50 ccm, trocknet mit geschm. Na-Sulfat u. fällt das Oxim durch Einleiten von HCl als Chlorhydrat. Die wss. Lsg. des Salzes giebt an Ä. 6,2 g freies Oxim ab; Nadeln aus W., die bei 197° unter B. eines roten Farbstoffs schm. — Behufs Überführung in *β-Resorcylaldehyd*, $(HO)_2^{1,3}C_6H_3(CHO)^4$, erhitzt man 1 g Aldoxim mit 100 ccm W. + 60 ccm konz. Schwefelsäure 5 Min. bis nahe zum Sieden u. äthert aus; Nadeln aus W.; Ausbeute 0,8 g. — Leitet man HCl in eine Lsg. von 10 g Orcin in 90 ccm absol. Ä.; in welcher 20 g ätherfeuchtes Knallquecksilber suspendiert sind, so färbt sich dieselbe kirschrot, dann rotbraun; beim Eingieſsen in W. scheidet sich ein Farbstoff ab (dunkelbraune, metallisch glänzende Nadeln aus Eg.; die Lsg. in Natronlauge fluoresziert stark), welcher mit dem *Orcinaurin* identisch zu sein scheint, das SCHWARZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 546) aus Orcin und Chlf. in Ggw. von Natronlauge bereitet hat. Aus dem Filtrat extrahiert Ä. 1,7 g *Orcylaldoxim* $(CH_3)^1(OH)_2^{3,5}C_6H_2(CH:N\cdot OH)^6$; glänzende Nadeln aus W.; F. 200°; ll. in Ä., A., Aceton, Eg.; wl. in CS_2, Chlf., Lg. — *Orcylaldehyd*, $C_8H_8O_3$ (GATTERMANN, BERCHELMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1768; C. **98**. II. 427; GATTERMANN, KOEBNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 280; C. **99**. I. 607) F. 181—182°. — *Pyrogallolaldoxim* $(OH)_3^{1,2,3}C_6H_2(CH:N\cdot OH)^4$. Glänzende Nadeln aus W., die sich bei 194° bräunen und bei 204° zers.; l. in A., Ä., Aceton, Eg.; fast unl. in Bzl., Lg., Chlf., CS_2. Ausbeute 2,2 g Aldoxim aus 10 g Pyrogallol. — *Pyrogallolaldehyd*, $C_7H_6O_4$. F. 161—162°. — *Phloroglucylaldoxim*, $(OH)_3^{1,3,5}C_6H_2(CH:N\cdot OH)^2$. Der Nd. des rohen Chlorhydrats wurde mit trockenem Ä gewaschen, in W. gel., das freie Aldoxim in Ä. aufgenommen und aus der auf 40 ccm konz. Lsg. das $HgCl_2$ durch Schütteln mit Kochsalzlsg. entfernt. Der Ä. hinterlieſs dann 12 g Oxim, also fast die theoretische Menge. Fast farblose, beim Aufbewahren gelblich werdende Krystalle mit $1H_2O$ aus wenig h., ausgekochtem W., die sich bei 130° rötlich färben, bei stärkerem Erhitzen dunkler werden und bei 195° zers.; ll. in A., Ä., Aceton, Eg.; fast unl. in Bzl., Lg., Chlf., CS_2. — *Phloroglucinaldehyd*, $C_7H_6O_4$. Glänzende Nadeln aus W. von 60—70°; l. in A., Ä., Aceton; wl. in k. W.; fast unl. in Bzl., Chlf., Lg.; färbt sich bei 150° rotbraun, bei stärkerem Erhitzen dunkler und zers. sich bei etwa 210°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1441—46. 8/6. [29/4.] Chem. Lab. der Techn. Hochschule Karlsruhe.) STELZNER.

R. D. Abell, *Die Kondensation vom Äthylphenylketon mit Benzaldehyd.* Bei der Einw. von Äthylphenylketon auf Benzaldehyd bei Ggw. einer 20%igen Lsg. von Na-Äthylat entstehen *1:3-Diphenyl-2-methyltrimethylenglykol*, farblose Nadeln vom F. 98 bis 99°, unreines *Benzalpropiophenon*, gelbes Öl vom Kp_{22}. 210—213°, u. *1,3-Dimethyl-1,3-dibenzoyl-2-phenylpropan*, $C_{25}H_{24}O_2$, Platten vom F. 162—163°. Bei Anwendung von Na-Methylat bilden sich nur die beiden ersten Verbb., eine Lsg. von KOH in wss. A. giebt nur Benzalpropiophenon.

1,3-Diphenyl-2-methyltrimethylenglykol wird durch Chromsäure oxydiert zu Methyldibenzoylmethan, welches mit Hydrazinhydrat *3,5-Diphenyl-4-methylpyrazol* vom F. 222 bis 223° liefert.

Benzalpropiophenon vereinigt sich sehr leicht mit Br zu Benzalpropiophenondibromid, einem zähen, grünen Öl. Mit Phenylhydrazin liefert es ein *Hydrazon*, $C_{22}H_{20}N_2$, gelbe Nadeln vom F. 127—128°.

Behandelt man äquimolekulare Mengen von Benzalpropiophenon u. Äthylphenylketon mit Na-Äthylat, so erhält man eine krystallinische Masse, welche sich durch

Krystallisation aus A. in zwei isomere Verbb. der Formel $C_{25}H_{24}O_2$ trennen läſst, von denen die eine Nadeln vom F. 121—122°, die andere Platten vom F. 162—163° bildet. Die letztere Verb. erweist sich identisch mit 1,3-Dimethyl-1,3-dibenzoyl-2-phenylpropan, welches also auch bei der oben erwähnten Rk. wahrscheinlich aus Benzalpropiophenon entstanden ist. Die Anwendung von Na-Methylat liefert kein Resultat. Erhitzt man 1,3-Dimethyl-1,3-dibenzoyl-2-phenylpropan mit alkoh. NH_3, so entsteht neben viel Harz eine in Nadeln krystallisierende *Verbindung* vom F. 155—156°, welche entweder Triphenyldimethyldihydropyridin, $C_{25}H_{23}N$, oder Triphenyldimethylpyridin $C_{25}H_{21}N$ ist. Diese Substanz entsteht ebenso bei Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat auf die beiden erwähnten isomeren Verbb. (Proceedings Chem. Soc. 17. 128. 3/6. [31/5.].) FAHRENHORST.

D. Vorländer, *Konstitutionsformeln der Säuren.* Der *Mucobromsäure*, $C_4H_2O_3Br_2$, kommt nach BISTRZYCKI u. HERBST (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1010; C. **1901**. I. 1158) statt der neuerdings angenommenen laktonartigen Formel die einer Aldehydsäure, (COOH)(Br)C : C(Br)CHO, zu. Vf. weist nun darauf hin, daſs schon in anbetracht der sauren Eigenschaften der Mucobromsäure die Laktonformel für dieselbe nicht annehmbar ist, da bei einer derartigen Konstitution nur ein neutraler oder kaum sauer reagierender Körper vom Charakter eines A. resultieren könnte. Derivate der Mucobromsäure können sich gleichwohl von der Laktonformel ableiten. — Im allgemeinen enthalten organische und auch die meisten anorganischen SS. die Kombinationen:

$$\overset{1}{H}\cdot\overset{2}{E}\cdot\overset{3}{E}:\overset{4}{E} \qquad \overset{1}{H}\cdot\overset{2}{E}\cdot\overset{3}{E}\vdots\overset{4}{E} \qquad \overset{1}{H}\cdot\overset{2}{E}:\overset{3}{E}:\overset{4}{E}$$

d. h. die chemisch wie physikalisch „reaktive Gruppe" $\overset{3}{E}:\overset{4}{E}$, resp. $\overset{3}{E}\vdots\overset{4}{E}$. Die Beweglichkeit des Wasserstoffs, den Vf. mit 1 numeriert, hängt zunächst ab von dem Element (Nichtmetall) 2, mit welchem der Wasserstoff in direkter Verb. steht. Insoweit ist sie relativ dieselbe, wie in den Typen HCl, H_2O, H_2S, H_3N, H_4C. Die Beweglichkeit des H wird aber ferner von den Nichtmetallen 3 und 4 beeinfluſst, besonders von dem ungesättigten Zustand derselben. Nur wenn die mehrfache Bindung in der 3-Stellung, d. h. zwischen den Elementen 3 u. 4 sich befindet, erlangt der H in diesen Kombinationen gröſsere Beweglichkeit, als in den Typen. Eine reaktive Gruppe E : E vermag weder von 2, noch von 4 aus die Beweglichkeit des H wesentlich zu verstärken. Die dreifach ungesättigte Gruppe kommt in der 2-Stellung H·E ⋮ E, z. B. in HCN, C_2H_2 etc., stärker zur Geltung, als die zweifach ungesättigte Gruppe in H·E : E. — Diese Definition über den Säurecharakter benutzt Vf. nun, um völlige Klarheit über die Eigenschaften, bezw. Konstitution einzelner Verbb. zu schaffen: So kann *Chloralhydrat*, da es keine reaktive Gruppe enthält, keine S. sein. *Chlorsäure* (ebenso *Überchlorsäure*) können nur die Konstitution $H\cdot O\cdot Cl{<}^{O}_{O}$ haben. In Aldehyden ist der H nicht ionisierbar; das reaktive O : O nimmt die 2-Stellung ein: H·C(: O)(R). Im *Guanidin* wird nicht der Imid-, sondern des Amidwasserstoff ersetzt, weil nur der letztere in reaktiver 3-Stellung zum ·C : N steht: $(H_2N)(H_2N)C:NH$. Den *Hydroxamsäuren* kommt als wahren Säuren nur die Konstitution H·O : N·C(OH)(R) zu. *Triphenylcarbinol* mit reaktiven Gruppen in 4-Stellung, $H\cdot O\cdot C\left(C\overset{bz}{=}C\right)_3$, ist in Alkalien unl., *Phenol* mit $H\cdot O\cdot C\overset{bz}{=}C$ dagegen l. Die vielfach diskutierten Dioxylaktonformeln der *Bernsteinsäure*, *Phtalsäure*, *Maleïnsäure*, *Pyrocinchonsäure* sind vom Gesichtspunkt des Vf's aus zu verwerfen. Die schwach sauren Eigenschaften der *unterchlorigen Säure*, ihre Oxydierbarkeit zu sauerstoffreicheren SS., ihre groſse Zersetzlichkeit und besonders ihre Zerlegbarkeit in Cl und OH kommen in der Formel $H\cdot O\cdot\ddot{Cl}$ mit unausgebildeter reaktiver Gruppe zum

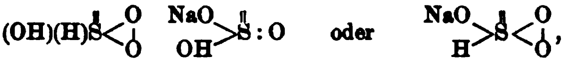
Ausdruck. Für das als ungesättigte Verb. (vgl. BRÜHL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1709; C. **1900**. II. 162) anzusehende *Wasserstoffsuperoxyd* kommen wohl die (vielleicht tautomeren) Formeln H·O : O·H oder H·O(: O)(H) in Betracht, die beide für sehr schwache SS. gelten. Das *Benzoylhydroperoxyd* (vgl. v. BAEYER u. VILLIGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1569; C. **1900**. II. 251) ist gemäfs der Formel C_6H_5·C(: O)O : O·H eine schwache S. — Zum Schlufs verweist Vf. auf die Bemerkungen von CLAISEN über Oxymethylenverbb. [LIEBIG's Ann. **297**. 15; C. **97**. II. 835; vgl. auch Vf. (Abhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Halle **21**. 233; C. **99**. I. 729)], in denen sich die Carbonyle, (O : C)(O : C)C : CHOH, an der Wirkung des C : C auf den Hydroxylwasserstoff beteiligen. In analoger Weise ist zu folgern, dafs die *Hydroresorcine* ihre sauren Eigenschaften dem Carbonyl mit verdanken, u. dafs der *Glutakonsäureester* sich wegen der zwei Carbonyle RO·O : C·CH : CH·CH_2·C : O·OR verhält wie Malonester, während *Phenyl-i-krotonsäure*, C_6H_5·CH : CH·CH_2·COOH, der Phenylessigsäure gleicht. Die Kohlenstoffdoppelbindung vermag die Wirkung des Carbonyls oder des Phenyls zu übertragen, und haben danach mehrere ungesättigte Gruppen der Form E : E·E : E den Charakter einer einzigen reaktiven Gruppe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1632—37. 8/6. [6/5.].) ROTH.

D. Vorländer, *Über die Oxydation stickstoffhaltiger Verbindungen.* (Vgl. vorstehend. Ref.) Vf. ist der Ansicht, dafs das Verhalten der Basen gegen Permanganat nicht sehr verschieden ist von dem anderer Kohlenstoffverbb. Soweit stickstoffhaltige Verbb. basische Eigenschaften zeigen und sich mit SS. zu Additionsprodd., d. h. Salzen verbinden, sind sie eben wegen dieser Eigenschaften als Basen ungesättigt und daher in alkal. Lsg. leicht oxydierbar. Verwandelt man aber die Basen durch Zusatz starker Mineralsäuren in Salze, so werden sie gesättigt und gegen $KMnO_4$ beständig, indem der ungesättigte dreiwertige Stickstoff der Ammoniakverbindung in den gesättigten fünfwertigen des Ammoniums übergeht. Der Grad dieser Sättigung wird bei den einzelnen Basen von der Stärke der Base und der Säure beeinflufst werden. Vereinigt sich der Stickstoff in indifferenten Substanzen überhaupt nicht mit SS., so ist er dreiwertig gesättigt. Der ungesättigte Zustand des Stickstoffs ist nun völlig dem ungesättigten Zustand des Kohlenstoffs zu vergleichen, und wirkt der Stickstoff bald mehr, bald weniger als reaktive Gruppe, je nachdem er in schwachen Basen mehr, oder in starken Basen und Salzen weniger ungesättigt ist. Es kommt ferner aber auch bei den Stickstoffverbbb. darauf an, in welchem Verhältnis der Wasserstoff zu den ungesättigten Elementen steht. So sind *Ammoniak*, *Carbamid*, *Guanidin*, *Azobenzol* etc., obgleich ungesättigt, gegen Oxydationsmittel beständig, *Alphylamine*, *Hydroxylamin*, *Hydrazin* dagegen unbeständig, weil letztere, wie z. B. *Methylamin*, $\overset{1}{H_3}·\overset{2}{C}·\overset{\|}{N}H_2$, Wasserstoff in 3-Stellung zum ungesättigten N enthalten. In Übereinstimmung mit den Formelbildern hat sich *α-Äthylhydroxylamin*, C_2H_5·O·$\overset{\|}{N}H_2$, relativ beständig, *β-Äthylhydroxylamin*, H·O·$\overset{\|}{N}$H·C_2H_5, unbeständig gegen Oxydationsmittel erwiesen. Von schwachen Basen, wie *Hydroxylamin* und *Hydrazin*, können die Salze kaum vor der Oxydation geschützt werden, während z. B. die schwefelsauren Salze der stärker basischen, d. h. gesättigteren *Äthylaminbasen* k. $KMnO_4$ nicht reduzieren. — In aromatischen Verbb. wirkt das reaktive Aryl zusammen mit dem ungesättigten N auf die Zersetzlichkeit der Substanzen ein. *Anilin* wird hauptsächlich wegen des in ihm enthaltenen Phenyls so leicht oxydiert. Da die Salze der aromatischen Basen in wss. Lsg. gröfstenteils in freie Base und freie S. zerfallen, so läfst sich die Oxydierbarkeit der aromatischen Basen durch Zusatz von Mineralsäuren

kaum in der Weise verhindern, wie bei den aliphatischen Basen, höchstens durch konz. H_2SO_4 oder rauchende HCl. Anilinderivate mit $H \cdot C \cdot \overset{\parallel}{N}$ werden neben oder an dem N angegriffen, wie Ketone neben dem Carbonyl. *Anilinoessigsäure* zeigt in vieler Hinsicht die Eigenschaften einer β-Ketosäure, erleidet, wie diese, eine „Ketospaltung“ unter B. von CO_2 und Methylanilin, oder „Säurespaltung“ unter B. von Anilin u. Glykolsäure (?). Dagegen ist *Anilidodiessigsäure*, $C_6H_5 \cdot \overset{\parallel}{N}(CH_2 \cdot COOH)_2$, eine ungesättigte Verb., in ihrem Verhalten durchaus verschieden von der gesättigten Phenylglutarsäure, $C_6H_5 \cdot CH \cdot (CH_2 \cdot COOH)_2$. Im *Phenylhydrazin*, $H_2\overset{\parallel}{N} \cdot \overset{|}{N}(H)(C_6H_5)$, ist der Wasserstoff des $\overset{|}{N}H$ infolge der reaktiven Wirkung des NH_2 leichter durch Alkalimetalle ersetzbar, als im Anilin, ebenso in *Acylaniliden* durch den Einfluſs des C : O. Besonders reaktionsfähig ist *Dimethylanilinoxyd*, das die spezifische Kombination H·E·E : E enthält. Die leichte Oxydierbarkeit von *Tropin*, *Tropinsäure* und *Glykokoll* durch alkal. $KMnO_4$-Lsg. beruht auch darauf, daſs diese Basen am N ungesättigt sind, und daſs sie Wasserstoff in bestimmter Stellung zum N enthalten. Überhaupt wird allgemein die gröſsere Reaktionsfähigkeit einer Verbindung, z. B. vom Kupferoxydul gegenüber dem Kupferoxyd, von Quecksilberoxydulsalz gegenüber dem Quecksilberoxydsalz, von schwefliger S. gegenüber H_2SO_4, von Benzol gegenüber Hexahydrobenzol etc., durch ungesättigte Atome oder Atomgruppen charakterisiert und hängt wenig von dem Charakter einer Verb. als Säure oder Base, als Elektrolyt oder Nichtleiter der Elektrizität ab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1637—42. 8/6. [6/5.].) Roth.

D. Vorländer, *Oxydation der salpetrigen Säure und der Nitrosamine.* (Vgl. vorstehend. Reff.) Das Verhalten von *salpetriger* u. *schwefliger* S., resp. ihrer Salze gegen Permanganat wird durch folgende Formeln zum Ausdruck gebracht:

Salpetrige Säure	Natriumnitrit	Schweflige Säure	
$HO \cdot \overset{\parallel}{N} : O$	$NaO \cdot \overset{\parallel}{N} : O$	$(OH)_2\overset{\parallel}{S} : O$	oder:



Schweflige Säure — Natriumsulfit

d. h. HNO_2, H_2SO_3 u. Alkalisulfit, das von W. hydrolytisch gespalten wird, werden, infolge ihres H in reaktiver Stellung, leicht oxydiert, *Natriumnitrit*, das in der Lsg. als $NaNO_2$ enthalten ist, und ebenso *Äthylnitrit*, $C_2H_5O \cdot \overset{\parallel}{N} : O$, dagegen nicht. Mit zunehmender Masse des Alkalis nimmt die Oxydierbarkeit schwacher SS. u. Phenole ab, indem durch Vermehrung des Alkalis die Menge des Wasserstoffs in reaktiver Stellung infolge von Salzbildung OH : C·ONa vermindert wird. So verhält sich eine *Natriumsulfitlsg.*; so erklärt sich die Haltbarkeit von *Hydrosulfitlsgg.* bei Ggw. von Alkali; und ebenso die bei Ggw. einer gröſseren Menge Alkali verzögerte Oxydation von *Indoxyl* und *Indigoweiſs* durch den Luftsauerstoff. Auch *Nitrosamine* sind bei Ggw. von Alkalicarbonat beständig gegen $KMnO_4$. So kann *Nitrosomethylanilin* tagelang mit alkal. $KMnO_4$-Lsg. unverändert digeriert werden, höchstens daſs ein kleiner Teil davon zu Methylanilin verseift wird, ebenso kann *Nitrosophenylglycin-carbonsäure* längere Zeit mit alkal. $KMnO_4$-Lösung unverändert erwärmt werden. *Nitrosoalphyltoluidine* lassen sich so zu *Nitrosoalphylamidobenzoësäuren* oxydieren, so daſs sich aus diesen Verss. ein einfaches Verf. ergiebt, stickstoffhaltige Seitenketten gegen Oxydation zu schützen. Das ursprünglich basische *Methylarylamin*, $Ar \cdot \overset{|}{N}(H)(CH_3)$, verliert durch Einführung des N : O im *Nitrosamin*, $Ar \cdot N(\overset{\parallel}{N} : O)(CH_3)$, das Additionsvermögen für SS., und der im Nitrosamin dreiwertig

gesättigte Aminstickstoff seine Reaktivität in bezug auf den Wasserstoff des Methyls. Durch SS. werden die Nitrosamine unter HNO_2-Abspaltung verseift und in saurer Lsg. daher von $KMnO_4$ zerstört.

Oxydation von Nitrosomethyl-o-toluidin zu Nitrosomethylanthranilsäure. Nach Verss. von **R. von Schilling** u. **M. Schrödter**. Eine Lsg. von 24 g Methyl-o-toluidin in 31 g konz. HCl, D. 1,19 und 70 ccm W. wird mit einer Lsg. von 14,5 g $NaNO_2$ in 40 ccm W. nitrosiert, und in die mit 46 g Krystallsoda versetzte Fl. unter fortwährendem Rühren und Erhitzen auf dem Wasserbade so lange $KMnO_4$ (ca. 120 g) zugefügt, bis das ölige Nitrosotoluidin fast völlig gelöst ist. Aus der vom MnO_2 abfiltrierten und event. eingeengten Fl. fällt man durch Übersättigen mit verd. HCl in der Kälte die gebildete *Nitrosomethylanthranilsäure*, $C_8H_8O_3N_2$, F. 126—127°, die zum Vergleich noch durch direkte Nitrosierung der salzsauren Lsg. der *Methylanthranilsäure* (vgl. H. Meyer, Monatshefte f. Chemie **21**. 930; C. **1901**. I. 310) mittels $NaNO_2$-Lsg. bereitet wurde. *Methylanthranilsäureäthylester*. B. Beim Sättigen einer Lsg. von 50 g Methylanthranilsäure in 250 ccm 100%ig. A. mit HCl (Ausbeute ca. 52 g). F. 39°. Kp_{45}. 172—175°. — Oxydation von Nitrosoäthyltoluidin zu Nitrosoäthylanthranilsäure. Äthyl-o-toluidin wurde, in analoger Weise, wie die entsprechende Methylverb., nitrosiert und oxydiert. Da noch nach 10—12 Tagen ein Teil des öligen Nitrosoprod. unverändert war, wurde die vom Öl getrennte und eingedampfte Lsg. mit k. verd. HCl gefällt. Die so gewonnene *Nitrosoäthylanthranilsäure*, farblose abgeflachte Nadeln, F. 89—90° unter Zers., wurde noch mit der aus einer erkalteten Lsg. von 2 g Äthylanthranilsäure in 3 ccm konz. HCl, D. 1,19 und 15 ccm W. mittels $NaNO_2$ gewonnenen S. $C_9H_{10}O_3N_2$, F. 90—91° unter Zers., identifiziert. *Äthylanthranilsäuremethylester*, $C_{10}H_{13}O_2N$. B. Aus 20 g roher Äthylanthranilsäure und 60 g entwässertem Methylalkohol (Ausbeute 16 g). Angenehm riechendes Öl, Kp_{45}. 148—150°. — Dafs die Stellung der Methyle für den Verlauf der Oxydation ganz ohne Belang ist, ergab sich daraus, dafs auch das *Nitrosoäthyl-m-toluidin* die entsprechende *Nitrosoäthyl-m-amidobenzoësäure*, $C_9H_{10}O_3N_2$, F. 133—135°, lieferte, die zum Vergleich noch mit der aus m-Amidobenzoësäure dargestellten *Säure* (vgl. Griess, Ber. Dtsch. chem. Ges. **5**. 1038) identifiziert wurde.

Oxydation von Nitroso-o-tolylglycin zu Nitrosophenylglycin-o-carbonsäure. Bearbeitet mit **R. von Schilling**. 33 g frisch dargestelltes o-Tolylglycin werden, in 300 ccm 20%ig. H_2SO_4 und 300 ccm W. gel., unter Eiskühlung mit einer wss. Lsg. von 15 g $NaNO_2$ nitrosiert, das ölig abgeschiedene *Nitroso-o-tolylglycin* — dasselbe giebt beim Abdunsten der mit Natriumsulfat getrockneten äther. Lsg. im Exsikkator Krystalle, F. 44—45° — in Soda gelöst und in die auf 75—85° erwärmte Lsg. unter Rühren allmählich 80 g pulverisiertes $KMnO_4$ u. dann so viel 3—4%ig. $KMnO_4$-Lsg. eingetragen, bis nach 10—12 Stunden die Oxydation beendet ist. Die vom MnO_2 abfiltrierte Lsg. wird alsdann unter Eiskühlung mit verd. HCl angesäuert und mit NaCl gesättigt. Die *Nitrosophenylglycincarbonsäure*, $C_9H_8O_5N_2$, farbloser, krystallinischer Nd., F. 120° unter Zers., erwies sich identisch mit der durch Nitrosierung von Phenylglycincarbonsäure erhältlichen S. Die alkal. Lsg. der Nitrososäure liefert direkt, ohne vorher ausgesalzen zu werden, beim Sättigen mit SO_2 die *Phenylglycincarbonsäure* (Ausbeute 24 g), die daher leicht auf diesem Wege, durch Oxydation des Nitroso-o-tolylglycins, dargestellt werden kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1642—46. 8/6. [6/5.] Halle. Chem. Univ.-Inst.) Roth.

D. Vorländer und **E. Mumme**, *Oxydation von Arylamindiessigsäuren*. Darstellung der Anilinodiessigsäure. Man erwärmt eine Lsg. von 42 g Chloressigsäure u. 115 g Krystallsoda in 150 ccm W. mit 45 g Phenylglycin bis zur Lsg. des Glycins, kocht 2, resp. 3—4 Stunden im sd. Wasserbade und übersättigt die er-

kaltete Fl. mit ca. 25 ccm konz. HCl, D. 1,19. Die sich abscheidende *Anilinodiessigsäure*, ca. 45 g, wird aus W. und wenig A. umkrystallisiert. Im Gegensatz zur *Anilinodiessig-o-carbonsäure* (vergl. Vff., Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3182; C. **1901**. I. 28) giebt sie, u. ebenso die *o-Toluidinodiessigsäure*, in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ eine rotbraune Färbung, bezw. einen braunen Nd., und läfst sich glatt als zweibasische S. titrieren. Beim Einleiten von HCl in die wasserfreie Lsg. von 5 g S. in 40 ccm Aceton entsteht das Hydrochlorid der Anilinodiessigsäure, $C_{10}H_{11}O_4N \cdot HCl$ (Ausbeute 4 g), das nach dem Waschen mit Aceton und Ä. luftbeständig ist, mit W. aber in seine Komponenten zerfällt. — Oxydation der Anilinodiessigsäure. Man trägt in die mit Na_2CO_3 neutralisierte wss. Lsg. von 20 g Diessigsäure portionenweise pulverisiertes $KMnO_4$ ein. Erst nach Zusatz der 3—3½-fachen, für 1 Mol.-Gew. O berechneten Menge $KMnO_4$ ist die Oxydation beendet, während der ein chinonartiger Geruch auftritt. Man übersättigt mit Essigsäure, fällt mit $CaCl_2$ die entstandene Oxalsäure, wäscht das abfiltrierte MnO_2 mit h. W. aus und dampft die neutralisierte Lsg. auf dem Wasserbade ein. Man übersättigt mit konz. HCl — stürmische CO_2-Entw. — und entzieht der sauren Fl. mittels Ä. eine ölige, bald erstarrende S., (0,5—1 g), die sich als *Formylphenylglycin*, $C_9H_9O_3N$, F. 125° (vgl. PAAL u. OTTEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2592) erwies. — Die Oxydation der o-Toluidindiessigsäure ergab in analoger Weise das *Formyl-o-tolylglycin*, $C_{10}H_{11}O_3N$, aus h. W. strahlenförmig angeordnete zugespitzte Säulen, F. 113—114°.

Darstellung der Formylglycine. Nach Verss. von **A. T. de Mouilpied.** Man erhitzt die Arylglycine mit der Hälfte ihres Gewichts wasserfreier Ameisensäure etwa 5 Stunden im Salzbade, giefst die Mischung in W. und wäscht mit verd. HCl (Ausbeute 60—70% der Theorie). Die so gewonnenen *Formylglycine*, F. 125°, bezw. 115°, sind identisch mit den beschriebenen *Formylphenyl-*, resp. *Formyl-o-tolylglycinen*; sie sind beständig gegen k. alkal. $KMnO_4$-Lsg. und geben beim Schmelzen mit Ätzkali eine geringe Menge Indigo.

Aus den Unterss. folgt, dafs Arylamindiessigsäuren durch k. alkal. $KMnO_4$ zum gröfsten Teil zerstört, in geringen Mengen aber gemäfs dem Schema:

$$Ar \cdot \overset{\text{II}}{N}(CH_2 \cdot COOH)_2 \longrightarrow Ar \cdot N(CHO)(CH_2 \cdot COOH)$$

in Formylarylglycine verwandelt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1647—49. 8/6. [6/5.] Halle. Chem. Univ.-Inst.) ROTH.

D. Vorländer und **R. von Schilling**, *Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Toluidindiessigsäure.* Während *Anilinodiessigsäure* (vergl. E. MUMME, Inaug.-Diss. Halle **1901**) mit HNO_2 *p-Nitrosoanilinodiessigsäure* liefert, wird *o-Toluidinodiessigsäure* durch HNO_2 gemäfs der Gleichung:

$$C_6H_4(CH_3)\overset{\text{II}}{N}(CH_2 \cdot COOH)_2 + 3HNO_2 =$$
$$C_6H_4(CH_3)N(NO)(CH_2COOH) + CO_2 + CH_2O + 2H_2O + 2NO$$

in *Nitroso-o-tolylglycin*, CO_2 und *Formaldehyd* zers. Formaldehyd ist auch bei der Oxydation und auch bei der Nitrosierung von Dimethylanilin, sowie auch bei der Einw. von HNO_2 auf Dimethyl-o-toluidin in kleiner Menge beobachtet worden. In den Arylaminessigsäuren, Anilinodiessigsäure, o-Toluidinodiessigsäure, Äthyl-o-tolylglycin ist die Zersetzbarkeit der Gruppe $\overset{\text{II}}{N} \cdot CH_2 \cdot CO$ durch die vereinte Wirkung des ungesättigten Stickstoffs und des Carbonyls so gesteigert, dafs die Abspaltung des Aldehyds zur Hauptrk. werden kann.

Experimenteller Teil. Man läfst eine Lsg. von 11,2 g Toluidindiessigsäure, 12 g $NaNO_2$ u. 20 g Krystallsoda in 150 ccm W. unter Eiskühlung in eine Mischung von 35 g konz. HCl, D. 1,19, und 150 ccm W. eintropfen, sättigt nach beendeter Rk.

u. nach halbstündigem Stehen mit Kochsalz u. trennt vom abgeschiedenen Nitrosotolylglycin. Letzteres wurde in der früher (s. oben, S. 104) angegebenen Weise zu seiner Identifizierung in die *Nitrosophenylglycin-o-carbonsäure* übergeführt. Die wss. Fl. enthielt keine Oxalsäure und keine Glyoxylsäure. Die Prüfung auf letztere S. geschah in der Weise, daſs die mit Natriumacetat versetzte Lsg. mit überschüssigem essigsauren Phenylhydrazin behandelt wurde, ohne daſs sich aus dem entstandenen Nd. mit Soda Phenylhydrazonglyoxylsäure ausziehen lieſs. Der *Formaldehyd* wurde in der mit Soda fast neutralisierten Fl. durch Vermischen mit Dimethylhydroresorcinlsg. als Methylenbisdimethylhydroresorcin (vgl. VORLÄNDER und KALKOW, LIEBIG's Ann. **309**. 370; C. **1900**. I. 129) nachgewiesen. — Daſs auch nicht intermediär Glyoxylsäure entstanden und daraus erst Formaldehyd, folgert Vf. aus folgendem Vers.: Eine Lsg. von 1,5 g glyoxylsaurem Barium in 15 ccm verd. HCl, D. 1,075, und 5 ccm W. wurde unter Eiskühlung mit 0,7 g $NaNO_2$ in 10 ccm W. vermischt, und, nachdem nach halbstündigem Stehen beim Durchleiten von Luft durch die Lsg. aus KJ kein Jod mehr ausgeschieden wurde, eine wss. alkoh. Dimethylhydroresorcinlsg. hinzugefügt. Der sich bald abscheidende Nd. erwies sich als die *Glyoxylsäureverbindung des Dimethylhydroresorcins*, $(C_8H_{11}O_2)_2CH\cdot COOH$, aus W. und A. Krystalle, F. 210—212° unter Wasserverlust und nach dem Wiedererstarren bei 230° sich verflüssigend. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. braun. Vff. empfehlen diese Verb. zum Nachweis von Glyoxylsäure neben der neuerdings von DOEBNER u. GÄRTNER (LIEBIG's Ann. **315**. 8; C. **1901**. I. 683) angegebenen Rk. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1649—51. 8/6. [6/5.] Halle. Chem. Univ.-Inst.) ROTH.

D. Vorländer und **M. Schrödter**, *Über die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Nitroso-o-tolylglycin.* Versetzt man die Lsg. des aus 55 g o-Tolylglycin dargestellten Nitrosotolylglycins in 200 g entwässertem Ä. mit 200 g mit HCl gesättigtem 100%ig. A., so scheidet sich bei 1—2-tägigem Stehen in der Kälte eine gelbrote Krystallmasse aus, die mit Ä. gewaschen u. im Exsikkator über Natronkalk getrocknet wurde. Die durch Auflösen in A. und durch Wiederausfällen mit Ä. möglichst gereinigte M. erwies sich als das *Hydrochlorid* des *Monochlortoluylendiamins*, $C_7H_9N_2Cl\cdot 2HCl$, farblose, in W. ll. Krystalle. Dieses Salz entsteht auch beim Sättigen einer Ä.- oder Eg.-Lsg. des Nitrosotolylglycins mittels HCl, während aus einer Lsg. in Acetanhydrid nur chlorwasserstoffsaures Tolylglycin ausfällt. Auf Zusatz von verd. H_2SO_4 zu der wss. Lsg. des Hydrochlorids bildet sich beim Stehen das *Monochlortoluylendiaminsulfat*, $C_7H_9N_2Cl\cdot H_2SO_4$, kleine, weiſse Krystalle, wl. in k. W., während die freie *Base* selbst $C_7H_9N_2Cl$ aus der wss. Lsg. des Chlorhydrats mittels Sodalsg. oder NH_3 gefällt wird. Weiſse Krystallschuppen, die beim Aufbewahren sich violett färben und durch Umkrystallisieren aus wenig w. A. und Tierkohle, und sodann noch aus h. W. gereinigt werden; F. 146°. Die alkoh. oder wss. Lsg. der Base reduziert ammoniakalische Silberlsg. in der Kälte, wird von Oxydationsmitteln, $FeCl_3$, Chlorwasser, Chlorsäure etc., grün gefärbt; giebt in salzsaurer Lsg. mit H_2S u. $FeCl_3$ die LAUTH'sche Rk. Bei der Dest. von 10 g roher Base mit 200 ccm verd. H_2SO_4, D. 1,15, 55 g Kaliumdichromat und 400 ccm W. fand sich im Destillat ein *Monochlortoluchinon*, aus h. W. orangegelbe Nadeln, F. 102°, ll. in A. u. Ä., mit Wasserdämpfen flüchtig. Beim Einleiten von SO_2 in eine auf dem Wasserbade erhitzte Suspension von 2 g des Chinons in 200 ccm W. schied sich aus der Lsg. beim Erkalten ein *Monochlortoluhydrochinon*, $C_7H_7O_2Cl$, weiſse Nadeln, F. 175°, ab. Chinon und Hydrochinon sind wahrscheinlich identisch mit den von SCHUITER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2285) aus Toluchinon durch HCl erhaltenen Prodd. — *Diacetylchlortoluylendiamin*, $C_{11}H_{13}O_2N_2Cl$. B. Bei kurzem Erhitzen von 3 g Monochlortoluylendiamin und 18 g Acetanhydrid im Wasserbade. Aus sd. A. feine, weiſse Nadeln, F. über 300°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1651—53. 8/6. [6/5.] Halle. Chem. Univ.-Lab.)

ROTH.

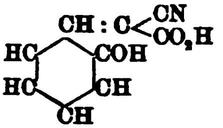
L. Pesci, *Konstitution der Organoquecksilberverbindungen der Benzoësäure.* Das Quecksilber nimmt in diesen Verbb. nicht, wie Vf. früher (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9.** I. 255; C. **1900.** I. 1097) behauptet, die para-, sondern die ortho-Stellung ein. Denn kocht man eine Lsg. von 42 g Natriumphtalat in 200 ccm W. mit einer Lsg. von 64 g Quecksilberacetat in 250 ccm W. unter Zusatz von wenig Essigsäure, so bildet sich unter CO_2-Entw. eben dasselbe *Oxymerkurobenzoësäureanhydrid*, das Vf. früher (l. c.) aus Quecksilberacetat und Benzoësäure erhalten hatte. (Atti. R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10.** I. 362—63. 5/5.) Roth.

L. Pesci, *o-Merkurodibenzoësäure.* Fügt man zu einer konz. Lsg. von o-oxymerkurobenzoësaurem Natrium (vgl. vorstehend. Ref.) die berechnete Menge Schwefelnatrium, so bildet sich das Natriumsalz der *o-Sulfomerkurobenzoësäure*, $S(HgC_6H_4\cdot CO_2Na)_2$, aus A. dünne Nadeln. Mittels Essigsäure erhält man aus der wss. Lsg. dieses Salzes die freie Sulfomerkurobenzoësäure als leicht zersetzliche gelatinöse M., während bei längerem Kochen der wss. Lsg. am Rückflufskühler unter HgS-Abscheidung das Natriumsalz der *o-Merkurodibenzoësäure* entsteht, das nach dem Abfiltrieren durch vorsichtiges Eintragen in eine $CaCl_2$-Lsg. in das entsprechende Calciumsalz $[Hg(C_6H_4COO)_2]Ca$, weifse Krystalle, unl. in W. und in A., übergeführt wurde. Das in W. eingeweichte Calciumsalz zers. man mittels w. Na_2CO_3, filtriert und fällt im Filtrat mittels Essigsäure die freie o-Merkurodibenzoësäure, $Hg(C_6H_4COOH)_2$, aus sd. A. glänzende Nadeln, unl. in W., die sich beim Erwärmen zers., ohne zu schmelzen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10.** I. 413. 19/5.) Roth.

A. Verneuil, *Über die sekundären Produkte der Einwirkung von Schwefelsäure auf Holzkohle.* Die aus dem Reaktionsprod. der Einw. von konz. H_2SO_4 auf Holzkohle auf bekannte Weise (C. r. d. l'Acad. des sciences **118.** 195; C. **94.** I. 467) isolierte, rohe, gelb gefärbte *Benzolpentacarbonsäure* phosphoresziert, sie verliert diese Eigenschaft jedoch, wenn sie durch Überführung in das Pb-Salz gereinigt und farblos geworden ist. Die Phosphoreszenz ist also an die Ggw. einer fremden Substanz in der rohen S. geknüpft, über deren Natur bisher kein Aufschlufs zu erlangen war. — Die reine S., die nach den von Wyrouboff ausgeführten Messungen dem orthorhombischen System angehört, krystallisiert nicht mit 6, sondern mit 5 Mol. Krystallwasser. — Aus den amorphen Barytndd., die nach der Abscheidung der krystallinischen, die Benzolpentacarbonsäure enthaltenden Fraktionen ausfallen, konnte Vf. die *Pyromellithsäure*, $C_6H_2(COOH)_4\cdot 2H_2O$ isolieren, deren Reinigung gleichfalls durch Überführung in das Pb-Salz erfolgte. Die S. gehört nach den Unterss. von Wyrouboff dem triklinen System an. — Die verwendete Kohle enthielt, bei 130° getrocknet, 87,62% C, 2,55% H, 8,38% O und 1,34% Asche. Der Überschufs von 1,51% H gegenüber dem Verhältnis $H_2:O$ genügt, um die B. der Benzolcarbonsäuren zu erklären. Läfst man die gleiche H_2SO_4 auf eine bei heller Rotglut gewonnene Kohle einwirken, so entstehen die oben erwähnten SS. nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132.** 1340—43. [3/6.*].) Düsterbehn.

Edmond Fiquet, *Synthese und Eigenschaften der Phenolnitrile.* Wie Vf. früher (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **7.** 402; C. **92.** II. 323) gezeigt hat, vereinigen sich Aldehyde mit Cyanessigsäure zu ungesättigten Nitrilen. In der vorliegenden Arbeit berichtet er über seine Verss. über eine analoge Kondensation der *Oxyaldehyde* mit Cyanessigsäure. In diesem Falle wird der Aldehyd zur Kondensation besser mit gleichen Teilen Eg. verd. und das Reaktionsgemisch 1—2 Stdn. am Rückflufskühler erhitzt. Das krystallinische Kondensationsprod. scheidet sich zum gröfsten Teil aus u. giebt beim Erhitzen unter Abspalten von CO_2 das betreffende Nitril. Dargestellt wurden: *m-Oxycyanzimmtsäurenitril*, F. 148°, und *p-Oxycyanzimmtsäurenitril*, Fl.

zers. bei der Destillation. — Salicylaldehyd giebt, in ähnlicher Weise mit Cyanessigsäure behandelt, kein ungesättigtes Nitril. Es bildet sich aus dem primär entstehenden Kondensationsprod. von der nebenstehenden Formel infolge der Abspaltung von H_2O zwischen der OH- u. COOH-Gruppe ein cumarinartiges Prod. Wird dagegen der Ester oder das Na-Salz der Cyanessigsäure zur Kondensation angewandt, so kann dieses innere Anhydrid nicht entstehen, u. das normale Kondensationsprod., bezw. das ungesättigte Nitril wird erhalten.



Die Unters. über die *physiologischen Wirkungen der Phenolnitrile* ergab folgende Resultate. Währen die gewöhnlichen Nitrile im allgemeinen giftig sind, und auch die Phenolgruppe die Giftigkeit der Stammsubstanz erhöht, bewirkt die Einführung der Phenolgruppe in ein Nitril, daſs die Giftigkeit des Nitrils aufgehoben wird. — Aus dem Verhalten der sog. Pepsinpeptone folgert Vf., daſs sie beträchtliche Mengen eines Phenolnitrils enthalten müsse. Die Peptone sind ungiftig. Werden dieselben aber mit $KMnO_4$ oder MnO_2 und H_2SO_4 erhitzt, so bilden sich stark giftige Spaltungsprodd. Vf. nimmt an, daſs in den Peptonen die verschiedenen Molekulargruppen im gewissen physiologischen Gleichgewichtszustande sich befinden. Wird derselbe durch einen Oxydationsvorganz oder durch Mikroben zerstört, so entstehen Toxine. Treffen diese Toxine im Stoffwechsel mit Phenolen zusammen, so verbinden sich beide Prodd. unter B. von ungiftigen Verbb. Es ergiebt sich daraus, daſs die Einführung von Phenolen in den Organismus nicht nur die Entw. von Mikroorganismen hemmt, sondern auch durch die B. nicht giftiger Verbb. die Wirkung der Sekretionsprodd. derselben aufhebt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 591—98. 5/6.) Hesse.

W. H. Perkin jun. u. **J. F. Thorpe**, *Die synthetische Bildung von Brückenringen.* I. Teil. *Einige Derivate des Bicyklopentans.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc.; s. C. **1901**. I. 1287.) Das Anhydrid der Dimethylglutarsäure erhält man aus letzterer am besten durch Kochen mit Acetanhydrid, Abdestillieren der Essigsäure und des Acetanhydrids unter gewöhnlichem Druck und Fraktionierung des Rückstandes unter 30 mm Druck, wobei das Anhydrid bei 180—190° übergeht. Man reinigt es durch Schütteln mit trockenem Äther, welcher alle Verunreinigungen aufnimmt. Läſst man auf Dimethylglutarsäureanhydrid PBr_5 und Br wirken bei Wasserbadtemperatur, bis die Mischung farblos ist, löst das Reaktionsprod. in absol. A. und fällt mit W., so erhält man *α-α₁-Dibromdimethylglutarsäureäthylester*, $C_{11}H_{18}O_4Br_2$ = $COOC_2H_5 \cdot CHBr \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHBr \cdot COOC_2H_5$, eine farblose Fl. vom Kp_{30}. 194°. Zugleich entsteht *α-α-Dibrom-β-β-dimethylglutarsäureäthylester*, $C_9H_{14}O_4Br_2$, ein dickes Öl, welches nicht unzersetzt destilliert. — *Lakton* der *α-α₁-Dihydroxy-β-β-dimethylglutarsäure* schm. bei 140—142°. Silbersalz, $C_7H_{10}O_6Ag$, weiſses, krystallinisches Pulver, wl. in W. Calciumsalz unl. in W., daher brauchbar zur Isolierung des Laktons. *α-α-Dihydroxydimethylglutarsäure*, $C_7H_{12}O_6$, Nadeln aus Chlf. Das Silbersalz, $COOAg \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot COOAg$, leitet sich ab von der Ketoform der S. und bildet ein weiſses Pulver, welches beim Erhitzen explodiert. Calciumsalz, $C_7H_{10}O_5Ca$, krystallisiert nach Zufügung von $CaCl_2$ zu der alkal. Lösung des Ammoniumsalzes in Nadeln. Die S. giebt mit Toluylendiamin ein *Kondensationsprod.*, $C_{14}H_{18}O_3N_2$ = $COOH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C:N \cdot C_6H_3 \cdot CH_3$ (mit Brücke $CO—NH$), welches aus W. leicht krystallisiert. — Das früher schon dargestellte *Lakton* des *α-Hydroxy-β-β-dimethylglutarsäure* krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser, welches es im Vakuum über H_2SO_4 verliert. Die krystallwasserhaltige Verb. schm. unbestimmt zwischen 50—80°.

Erhitzt man gleiche Mengen von α-α₁-Dibrom-β-β-dimethylglutarsäureäthylester und KOH in alkoholischer Lösung, so entsteht *Äthoxycaronsäure*, $C_9H_{14}O_5$ =

$(CH_3)_2C<\begin{matrix}C(OC_2H_5)\cdot COOH\\ |\\ CH\cdot COOH\end{matrix}$, lange Nadeln aus Bzl. oder W. vom F. 138°. Ll. in W., A., wl. in PAe. Silbersalz, $C_9H_{12}O_5Ag_2$, amorph. Calciumsalz fällt aus der Lsg. des Ammoniumsalzes durch $CaCl_2$. — *Äthoxycaronsäureanhydrid*, $C_9H_{12}O_4$ = $(CH_3)_2C<\begin{matrix}C(OC_2H_5)\cdot CO\\ |\\ CH\text{———}CO\end{matrix}>O$, entsteht beim Erhitzen der Säure mit Acetanhydrid. Farbloses Öl vom Kp_{50}. 160—165°. — *Äthoxycaronsäureäthylester*, $C_{13}H_{22}O_5$ = $(CH_3)_2C<\begin{matrix}C(OC_2H_5)COOC_2H_5\\ |\\ CH\cdot COOC_2H_5\end{matrix}$, entsteht durch Einw. von Na-Äthylat auf α-α_1-Dibromdimethylglutarsäureäthylester. Er bildet ein Öl vom Kp_{35}. 160°. Es war zu erwarten, daſs sich bei der Rk. zunächst ein ungesättigter Ester, $(CH_3)_2C<\begin{matrix}C\cdot COOC_2H_5\\ \|\\ C\cdot COOC_2H_5\end{matrix}$, bilden würde. Dieser reagiert aber sofort mit dem anwesenden A. unter B. des Caronsäureesters. — *Methoxycaronsäure*, $C_8H_{12}O_5$ = $(CH_3)_2C<\begin{matrix}C(OCH_3)\cdot COOH\\ |\\ CH\cdot COOH\end{matrix}$, entsteht analog der Äthylverb. und bildet aus verd. HCl Prismen vom F. 148°. Bei der Dest. geht sie über in ihr Anhydrid, $C_8H_{10}O_4$, eine farblose Fl. vom Kp_{23}. 169°. Äthoxy-, sowohl wie Methoxycaronsäure gehen beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf 100° unter CO-Entw. in α-α-Dimethylbernsteinsäure über. Dasselbe bewirkt Erhitzen mit konz. HBr. In der Kälte dagegen wirkt HBr ein unter B. einer unbeständigen Säure, wahrscheinlich α-α-Dibromdimethylglutarsäure.

Läſst man auf Dicarboxydimethyltrimethylenmalonsäureäthylester Brom wirken, so entsteht *Dicarboxydimethyltrimethylenbrommalonsäureäthylester*, $C_{18}H_{27}O_8Br$ = $(CH_3)_2C<\begin{matrix}C(COOC_2H_5)\cdot CBr(COOC_2H_5)_2\\ |\\ CH\cdot COOC_2H_5\end{matrix}$, ein braunes Öl. Dieser Ester geht beim Erhitzen mit alkohol. KOH über in *Anhydrodimethyltetramethylentricarbonsäure*, $C_9H_{10}O_6$ = $(CH_3)_2C<\begin{matrix}CH\cdot(COOH)\cdot CH\cdot CO\\ |\\ \text{————————}CH\cdot CO\end{matrix}>O$, Krystalle vom F. 207—210°, wl. in Ä., ll. in W. Beim Kochen mit W. bildet sie eine sll. S., welche noch nicht in analysenreinem Zustand isoliert werden konnte. — *Dimethyläthyläthoxyketopentamethylendicarbonsäure*, $C_{13}H_{20}O_6$. Silbersalz, $C_{13}H_{18}O_6Ag_2$, weiſses krystallinisches Pulver. Die S. zers. sich beim Erhitzen und liefert ein farbloses Öl vom Kp. 270 bis 275°, welches noch nicht näher untersucht werden konnte. — *Lakton* der *cis-Dimethyläthylhydroxybutantricarbonsäure*, $C_{11}H_{16}O_6 + H_2O$, krystallisiert aus HCl ohne Krystallwasser. Die S. zers. sich bei 144° (Prismen aus W.), resp. 153° (Nadeln aus HCl). Silbersalz, $C_{11}H_{13}O_7Ag_3$. Bariumsalz, $(C_{11}H_{13}O_7)_2Ba_3$. Die S. bildet beim Erhitzen mit Acetylchlorid ein *Anhydrid*, $C_{11}H_{14}O_5$ = $\begin{matrix}(CH_3)_2C\text{———————}\\ |\\ CH_2\cdot CO\cdot O\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO\text{———}O\\ |\\ CH(C_2H_5)\cdot CO\end{matrix}$. — *Lakton* der *β-Hydroxydimethylbutandicarbonsäure*. Calciumsalz, $(C_8H_{11}O_4)_2Ca + 4H_2O$, verliert sein Krystallwasser nicht bei 100°.

Gemeinsam mit **C. Walker** haben Vff. ferner die gelbe Na-Verb. des Dimethylketobicyklopentantricarbonsäureäthylesters u. die aus dieser erhaltenen SS. untersucht. Fügt man zu dem Gemisch von Malonsäureäthylester (2 Mol.) mit Na (4 Atome) in alkoh. Lsg. Dibromdimethylglutarsäureäthylester (1 Mol.) hinzu, erhitzt 12 Stunden, destilliert den A. ab und verd. mit W., so fällt die *Natriumverb.* des *Dimethylketobicyklopentantricarbonsäureäthylesters* aus. Sie besitzt die Zus. $C_{16}H_{21}O_7Na$ = $(CH_3)_2C<\begin{matrix}C(COOC_2H_5)\cdot CNa\cdot COOC_2H_5\\ |\qquad\qquad |\\ C(COOC_2H_5)\cdot CO\end{matrix}$, und krystallisiert aus A. in gelben Platten. Dieselbe Verb. entsteht auch aus Na-Äthylat u. Dicarboxydimethyltrimethylenmalon-

säureäthylester. Behandelt man die gelbe Na-Verb. in der Kälte mit dem gleichen Gewicht KOH in methylalkoh. Lsg., so erhält man das Dikaliumsalz des *Dimethylketodicyklopentandicarbonsäurediäthylesters.* Letzterer wird durch Ansäuern der Lsg. des Salzes frei. Er besitzt die Zus. $C_{14}H_{18}O_7 = (CH_3)_2C<\begin{array}{l}C(COOC_2H_5)CH\cdot COOC_2H_5\\ C(COOH)\text{——}CO\end{array}$ und krystallisiert und verd. A. in langen Prismen vom F. 75°. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ purpurrot. — Die Verb. verliert beim Erhitzen unter 30 mm Druck CO_2 u. geht über in den *Dimethylketodicyklopentandicarbonsäureäthylester*, $C_{13}H_{18}O_5 =$ $(CH_3)_2C<\begin{array}{l}C(COOC_2H_5)\cdot CH\cdot COOC_2H_5\\ CH\text{————}CO\end{array}$, ein dickes Öl vom Kp_{30}. 210°. Bei der Spaltung mit alkoh. KOH-Lsg. erhält man daraus die entsprechende *β-Dimethylketodicyklopentandicarbonsäure*, $C_9H_{10}O_5$, lange Nadeln aus HCl vom F. 180°. Ihre wss. Lsg. giebt mit $FeCl_3$ eine rote Färbung. Silbersalz, $C_9H_8O_5Ag_2$, weiße, amorphe Masse. Anhydrid, $C_9H_8O_4$, glänzende Nadeln vom F. 152°. Erhitzt man die Säure in wss. Lsg. 6 Stunden, so geht sie über in Dimethylketodicyklopentancarbonsäure.

Erhitzt man die gelbe Na-Verb. des Dimethylketobicyklopentantricarbonsäureäthylesters mit alkoh. KOH, so erhält man ein Gemisch der A- und B-Dimethylketodicyklopentandicarbonsäuren, welche durch Lösen in W. und Hinzufügen von konz. HCl getrennt werden können. *A-Dimethylketodicyklopentandicarbonsäure*, $C_9H_{10}O_5 =$ $(CH_3)_2C<\begin{array}{l}C(COOH)\cdot CH\cdot COOH\\ CH\text{———}CO\end{array}$, krystallisiert aus verd. HCl in Prismen vom F. 153 bis 155°, welche sich bei 165° zers. Mit $FeCl_3$ giebt sie eine blauviolette Färbung.

Dimethylketodicyklopentancarbonsäure, $C_8H_{10}O_3 = (CH_3)_2C<\begin{array}{l}C(COOH)\cdot CH_2\\ CH\text{———}CO\end{array}$, entsteht aus der gelben Na-Verb. beim Kochen mit einer 25%ig. H_2SO_4-Lsg. Nadeln aus W., F. 180°. Vorsichtig erhitzt, sublimiert sie in langen Nadeln. Die S. löst sich in h. Bzl., die wss. Lsg. färbt sich nicht mit $FeCl_3$. Silbersalz, $C_8H_9O_3Ag$, lange Nadeln aus W. Semicarbazon, $C_7H_{10}O_2\cdot C:N_2H\cdot CO\cdot NH_2$, lange Nadeln aus verd. Essigsäure, welche sich bei 255° zers. Hydrazon, $C_7H_{10}O_2\cdot C:N_2H\cdot C_6H_5$, gelbe Nadeln aus Essigsäure, zers. sich bei 217°. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Na_2CO_3-Lsg. bei 80—90° liefert die Ketosäure ein Gemisch von *α-α*-Dihydroxy-*β-β*-dimethylglutarsäure und *α-α*-Dimethylbernsteinsäure. Bei der Reduktion mit Na-Amalgam in CO_2-Atmosphäre entsteht *Dimethylketopentamethylencarbonsäure*, $C_8H_{12}O_3 =$ $(CH_3)_2C<\begin{array}{l}CH\cdot(COOH)\cdot CH_2\\ CH_2\text{————}CO\end{array}$. Prismen aus Wasser vom F. 103°. Oxim, $C_7H_{12}O_2\cdot$ $C:N\cdot OH$, Krystalle aus Ä. vom F. 188—190° unter Zers. Semicarbazon, $C_7H_{12}O_2C:$ $N_2H\cdot CO\cdot NH_2$, Nadeln aus W., welche sich bei 215° zers. Durch konz. HNO_3 wird die Säure zu *α-α*-Dimethylbernsteinsäure, durch verd. HNO_3 zu *β-β*-Dimethylglutarsäure oxydiert.

Durch energischere Reduktion der Dimethylketodicyklopentancarbonsäure mittels viel Na-Amalgam erhält man *Dimethylhydroxypentamethylencarbonsäure*, $C_8H_{14}O_3 =$ $(CH_3)_2C<\begin{array}{l}CH(COOH)CH_2\\ CH_2\text{———}CH\cdot OH\end{array}$, kleine Nadeln aus Bzl. vom F. 115°, sll. in W., l. in h. Bzl. Konz. H_2SO_4 wirkt auf die S. unter SO_2-Entw. und B. eines olivengrünen amorphen Pulvers, das an der Luft gelb wird, über 300° schm. und sich in Na_2CO_3 mit rötlichbrauner, in Eg. mit indigoblauer Farbe löst. Neben der Dimethylhydroxypentamethylencarbonsäure entsteht bei der obigen Rk. noch eine *Verbindung* $C_{16}H_{22}O_5$ vom F. 205° unter teilweiser Sublimation. Diese Substanz ist wahrscheinlich durch Kondensation von 2 Mol. der Dimethylketopentamethylencarbonsäure entstanden und

besitzt die Konstitution: $(CH_3)_2C<\begin{array}{l}CH(COOH)\cdot C{=\!=}C\cdot CH_2\text{———————}\\ CH_2\text{———}\overset{|}{C}O\quad \overset{|}{C}H_2\cdot CH(COOH)\end{array}>C(CH_3)_2$.

Trimethylketodicyklopentantricarbonsäureäthylester:

$$C_{17}H_{24}O_7 = (CH_3)_2C<\begin{array}{l}C(COOC_2H_5)\cdot C(CH_3)\cdot COOC_2H_5\\ \overset{|}{C}(COOC_2H_5)\cdot \overset{|}{C}O\end{array},$$

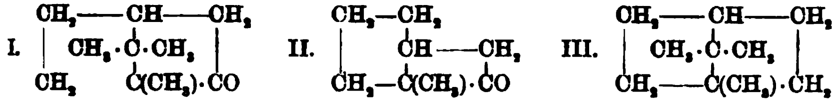
entsteht durch Einw. von Methyljodid auf die oft erwähnte gelbe Na-Verb. in äthylalkoh. Lsg. Farbloses Öl vom Kp_{20}. 219°. Der Ester liefert beim Stehen mit alkoh. KOH-Lsg. das Kaliumsalz $(CH_3)_2<\begin{array}{l}C(COOK)\cdot C(CH_3)COOK\\ \overset{|}{C}(COOK)\cdot \overset{|}{C}O\end{array}$, dieses aber zers. sich beim Ansäuern unter B. der *Trimethylketodicyklopentandicarbonsäure*, $C_{10}H_{12}O_5$ = $(CH_3)_2C<\begin{array}{l}C(COOH)\cdot C(CH_3)\cdot COOH\\ \overset{|}{C}H\text{———}\overset{|}{C}O\end{array}$, glänzende Platten vom F. 146°. Aus Benzol krystallisiert sie mit Krystallbenzol in Platten vom F. 70—80°. Silbersalz, $C_{10}H_{10}O_5Ag_2$. Beim Erhitzen auf 180° geht die Dicarbonsäure über in die *Trimethylketodicyklopentancarbonsäure*, $C_9H_{12}O_3$ = $(CH_3)_2C<\begin{array}{l}C(COOH)\cdot CH(CH_3)\\ \overset{|}{C}H\text{———}\overset{|}{C}O\end{array}$, Platten aus W. vom F. 134°. Semicarbazon, $C_8H_{12}O_2\cdot C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$, sandiges Pulver vom F. 230° unter Zersetzung.

Läfst man auf Trimethylketodicyklopentantricarbonsäureäthylester alkoh. KOH-Lsg. in der Hitze einwirken, so entsteht das *Lakton* der *trans-Trimethylhydroxybutantricarbonsäure*, $C_{10}H_{14}O_6$, farblose Prismen aus W. vom F. 237° unter Zers. Die S. ist wl. in den meisten Lösungsmitteln, aufser Aceton. Silbersalz, $C_{10}H_{12}O_6Ag_2$, weifse Platten aus Wasser. Bariumsalz, $(C_{10}H_{12}O_7)_2Ba_2$. Anhydrid, $C_{10}H_{12}O_5$ = $\begin{array}{l}CH_2\cdot C(CH_3)_2\\ \overset{|}{C}O\text{———}O\end{array}>C<\begin{array}{l}CO\text{———}O\\ CH(CH_3)\cdot \overset{|}{C}O\end{array}$. F. 94—96°. Einw. von PCl_5 führt die Tricarbonsäure über in *Trimethylchlorbutantricarbonsäureäthylester*, $C_{16}H_{27}O_6Cl$ = $COOC_2H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2CCl(COOC_2H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot COOC_2H_5$, ein zersetzliches Öl, welches durch Dest. nicht gereinigt werden konnte. Destilliert man das Lakton der trans-Säure unter 30 mm Druck, so entsteht das *Lakton* der *cis-Trimethylhydroxybutantricarbonsäure*, $C_{10}H_{14}O_6$ = $(CH_3)_2C<\begin{array}{l}\quad\quad COOH\quad\ COOH\\ \text{———}\overset{|}{C}\text{———}\overset{|}{C}H(CH_3)\\ CH_2\cdot CO\cdot \overset{|}{O}\end{array}$, mikroskopische Nadeln vom F. 181°, welche sich bei 200° zers. Anhydrid, $C_{10}H_{12}O_5$, glänzende Platten aus Bzl. vom F. 131°. Bei Behandlung mit PCl_5 liefert die cis-Laktonsäure ein sehr zersetzliches Öl, wahrscheinlich Trimethylchlorbutantricarbonsäureäthylester.

Vff. geben einige Tabellen, in denen sie den Zusammenhang der beschriebenen Verbb. übersichtlich darstellen. (J. Chem. Soc. London **79**. 729—91. 3/6. Manchester. The Owens College.) FAHRENHORST.

Ossian Aschan, *Über die Konstitution des Camphers. Eine stereochemische Studie.* Die aus den Unterss. von KÖNIGS u. BREDT sich ergebende Lagerung von neun der ursprünglichen zehn C-Atome des Camphers resp. der daraus in einfacher Weise abgeleiteten Camphersäure ist zur endgültigen Feststellung der Konstitution des Camphers selbst nicht genügend gewesen. Es sind seitdem nicht weniger als vier Formeln aufgestellt worden, nämlich die von BREDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 3049), von TIEMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1086) von PERKIN jun. (J. Chem. Soc. London **73**. 819) u. die von PERKIN-BOUVEAULT (C. **97**. II. 856). Zieht man in Betracht, dafs die Formel von TIEMANN die B. der Camphoronsäure nicht berücksichtigt, und dafs die erste Formel von PERKIN jun. vielen anderen wichtigen Umwandlungen innerhalb der Camphergruppe nicht Rechnung trägt und von ihrem

Urheber selbst nicht mehr als zutreffend angesehen wird, so bleiben nur die jetzt zwar meist benutzte, aber keineswegs als bewiesen anzusehende Formel von BREDT (I.) und die von PERKIN-BOUVEAULT (II.) diskutierbar.

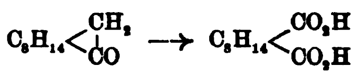


Vf. hat die Frage nach der Konstitution des Camphers auf stereochemischem Wege zu lösen gesucht, und es ist ihm gelungen, eine Entscheidung, und zwar zu gunsten der BREDT'schen Formel herbeizuführen. Ein großer Teil seiner Ausführungen, besonders über die Camphersäuren, ist bereits unter dem Titel: „Struktur- und stereochemische Studien in der Camphergruppe", an anderem Orte (Acta Soc. Scient. Fenn. T. 21. Nr. 5; C. 95. II. 967) veröffentlicht worden.

I. Zur Stereochemie der Ringsysteme. Dieser Abschnitt der Arbeit behandelt Erfahrungen bezüglich der sterischen Verhältnisse bei einfachen und mehrfachen Ringsystemen, die sich dem Vf. im Laufe seiner Unters. ergeben haben. Unter Benutzung der gewöhnlichen Vorstellungen über die räumlichen Verhältnisse bei organ. Molekülen hat Vf. früher folgenden allgemeinen Satz aufgestellt: „Unter der Voraussetzung, daſs die Ringatome in einer Ebene liegen, weisen die monocyklischen Gebilde, falls ihre Moleküle unsymmetrisch gebaut und die asymmetrischen Atome Teile des ringförmigen Kernes sind, diejenige Anzahl optisch aktiver Formen auf, welche nach der Theorie von LE BEL-VAN'T HOFF zu erwarten sind". Wenn nicht sämtliche asymmetrischen Systeme Teile des Ringes sind, so tritt zuweilen eine ungewöhnliche Anzahl von Isomeren auf; ein derartiger interessanter Fall von „optischer Doppelisomerie", in welchem vier verschiedene isomere Formen möglich sind, wird eingehend diskutiert.

Noch verwickelter sind die Verhältnisse in den doppelten, resp. dreifachen Ringsystemen. Überträgt man die Annahme v. BAEYER's, wonach die Polymethylenverbb. ihre Ringatome in planer Anordnung enthalten, weil dabei im allgemeinen die kleinsten intramolekularen Spannungen eintreten, auch auf Körper mit zwei Ringsystemen, so erscheint es als sehr plausibel, daſs ein Körper, worin zwei C-Atome gleichzeitig zweien oder mehreren ungleichen Ringsystemen angehören, keine Symmetrieebene in seinem Molekül hat u. in nur zwei isomeren, u. zwar optisch aktiven Modifikationen auftritt. Dieser Satz beansprucht keine absolute Gültigkeit, aber die Erwägungen, die zu ihm geführt haben, besitzen insofern Interesse, als man auch im Campher zwei miteinander verknüpfte Ringsysteme annehmen muſs; er tritt, wie bekannt, in zwei optisch aktiven Modifikationen auf, die nur schwer inaktiviert resp. ineinander übergeführt werden können. Die sterische Natur des Camphermoleküls ist aber für alle diejenigen Campherderivate bestimmend, welche, wie die Borneole, die Chlor-, Brom- u. Nitrocampher, die beiden Ringsysteme noch enthalten; daſs bei der Reduktion der beiden aktiven Campher je zwei, d. h. also vier Borneole, oder bei der Bromierung des d-Camphers zwei Bromcampher entstehen, von denen die β-Form leicht in die α-Form übergeht, dient nur zur Bestätigung dieser Anschauung.

II. Die Zahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome im Campher Die Bestimmung der Anzahl asymmetrischer Systeme im Campher läſst sich am leichtesten durch das Studium der Camphersäuren erreichen; da die beim Übergang des Camphers in Camphersäure beteiligten beiden Gruppen CH_2 und CO keine



Asymmetrie einschlieſsen, so läſst sich aus dem stereochemischen Verhalten der

Camphersäure auf die Zahl der asymmetrischen C-Atome im Campher selbst schliefsen. Über die wirklich existierenden, stereomeren Camphersäuren hat Vf. bereits früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2001; C. **94**. II. 376; Acta etc. 47 ff.; C. **95**. II. 969) ausführlich berichtet. Da, wie Vf. eingehend erörtert, Strukturisomerie zwischen Campher- u. Isocamphersäure ausgeschlossen ist, so würde aus der Zahl der aktiven Modifikationen ohne weiteres folgen, dafs in der Camphersäure zwei asymmetrische Systeme in gewöhnlichem Sinne vorhanden wären. Diese könnten nun entweder teilweise oder vollständig aufserhalb des ringförmigen Kernes liegen oder auch Teile dieses Ringes sein. Die Umlagerung sämtlicher aktiver Camphersäuren hat aber als ausnahmslose Regel ergeben, dafs aus einer Modifikation der einen (Campher- oder Isocamphersäure-) Reihe diejenige der anderen (Isocampher- oder Camphersäure-) Reihe als einziges Umlagerungsprod. entsteht, welche das entgegengesetzte Drehungsvermögen besitzt; racemische Verbb. treten dabei gar nicht auf. Daraus folgt, dafs in der Camphersäure die Bedingungen für „optische Doppelisomerie" — eine Ausnahme, bei welcher ein einziges C-Atom vier aktive Formen mit gleichem Drehungsvermögen erzeugt — nicht vorhanden sind. Die asymmetrischen C-Atome befinden sich daher nicht aufserhalb des ringförmigen Kernes, d. h. im Molekül der Camphersäure sind die Bedingungen, auf denen ihre optische Aktivität beruht, mit dem Kohlenstoff des ringförmigen Kerns verknüpft. Unter Berücksichtigung des für die alicyklischen Verbb. geltenden Satzes ergiebt sich daraus, dafs bei Asymmetrie des Moleküls die Camphersäure und mithin auch der Campher zwei asymmetrische C-Atome enthält.

III. Die Symmetrieverhältnisse im Camphermolekül. Aus Vorstehendem folgt, dafs nur diejenigen Campherformeln in Betracht kommen können, welche zwei asymmetrische C-Atome enthalten, und zwischen diesen liefs sich auf stereochemischem Wege, u. zwar auf Grund der Symmetrieverhältnisse in den betreffenden Molekülen, eine Wahl treffen.

Wenn in einem unsymmetrischen Molekül eine Veränderung unter Erzeugung von Symmetrie erfolgt, so verschwindet die optische Aktivität; dieser Umstand müfste sich, da Campher optisch aktiv ist, experimentell ausnutzen lassen, wenn man Vorsichtsmafsregeln traf, die etwaige Umlagerungen ausschlossen. Dieser Gedanke läfst sich ausführen, wenn man den Sauerstoff des Camphers im Sinne des Schemas:

$$C_8H_{14}<\overset{CH_2}{\underset{CO}{|}} \longrightarrow C_8H_{14}<\overset{CH_2}{\underset{CH_2}{|}}$$

durch Wasserstoff ersetzt, wodurch man zu dem gesättigten Stammkohlenwasserstoff der Campherverbb., dem *Camphan*, $C_{10}H_{18}$, gelangen mufs. Wenn man nun die oben angeführten vier Campherformeln miteinander vergleicht, so ergiebt sich, dafs nur die Formel von Bredt einem inaktiven KW-stoff (III.) entspricht, während aus den drei anderen aktive Verbb. zu erwarten sind.

Zu diesem Vers. benutzte Vf. als Ausgangsmaterial das von Wagner und Brickner (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2302; C. **99**. II. 806) zuerst dargestellte *Bornyljodid (Pinenjodhydrat)*, das er in Eg.-Lsg. mit Zinkstaub und HJ reduzierte. Wie er bereits (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1006; C. **1900**. I. 1101; der dort für Pinenhydrojodid angegebene Kp_{26}. 162—164° ist durch ein Versehen zu hoch angegeben) mitteilte, wurde dabei ein optisch inaktiver KW-stoff $C_{10}H_{18}$ erhalten. Eine neuerdings vorgenommene Nachprüfung dieses Ergebnisses an *l-Bornyljodid* führte zu einem KW-stoff $C_{10}H_{18}$, der nach viermaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den F. 153—154° zeigte und in 10%iger Lsg. in Aceton, Methyl- oder Äthylalkohol völlig inaktiv war.

Bei der Reduktion sowohl von rechts- als auch von linksdrehendem Bornyljodid entsteht also ein u. dasselbe inaktive Camphan. Nach Feststellung der Inaktivität

des Camphans und unter Berücksichtigung der Konstitution der Camphoronsäure ist daher von den in Betracht kommenden Formeln für Campher diejenige von BREDT die einzig mögliche. (LIEBIG's Ann. **316**. 196—241. 22/5. [23/3.] Helsingfors. Univ.-Lab.) HELLE.

M. O. Forster, *Studien in der Camphanreihe. Teil II. Nitrocamphen, Aminocamphen und Hydroxycamphen.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1901**. I. 1161.) *2,1-Bromnitrocamphan*, $[\alpha]_D = +3,7°$. *1,2-Dibrom-1-nitrocamphan*, $[\alpha]_D = +4,2°$. *2,1-Jodonitrocamphan* ist sehr leicht zersetzlich, $[\alpha]_D = -29,4°$. *1-Aminocamphen*. Sulfat, glänzende Blättchen, F. 256° unter Zersetzung. Chloroplatinat, $(C_{10}H_{17}N)_2H_2PtCl_6 + H_2O$, sechsseitige, blafsrote Platten, F. 243° unter Zersetzung. Benzoylderivat, $C_{17}H_{21}ON$, weifse Nadeln vom F. 157°, ll. in Chlf. u. A. Die Verb. entfärbt Brom. $[\alpha]_D = +30,9°$. Benzylidenderivat, $C_{17}H_{21}N$, sechsseitige Platten aus A., F. 63°. Pikrat, $C_{16}H_{20}O_7N_4$, gelbe Nadeln aus A., F. 231° unter Zersetzung. Phenylcarbamidderivat, $C_{17}H_{22}ON_2$, weifse Nadeln aus A., F. 213°. (J. Chem. Soc. London **79**. 644—52. 3/6. London. Royal College of Science.) FAHRENHORST.

M. O. Forster, *Studien in der Camphangruppe. Teil III. Einwirkung von Hydroxylamin auf die Anhydride des Bromnitrocamphans.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1901**. I. 1161.) *Hydroxylaminderivat des 1:1-Bromnitrocamphananhydrids.* Chlorhydrat, weifse Nadeln aus W., F. 245° unter Zers. Sulfat, $(C_{10}H_{17}O_2N_2Br)_2H_2SO_4$. Blättchen aus W., erweicht bei ca. 180°, schmilzt bei 196° unter Zers. Chloroplatinat, $(C_{10}H_{17}O_2N_2Br_2)_2H_2PtCl_6$, rote Nadeln aus A. nach HCl-Zusatz, F. 255° unter Zers. Pikrat, $C_{10}H_{17}O_2N_2Br \cdot C_6H_3O_7N_3$, schwefelgelbe Rhomboeder; schmilzt bei 190° unter Zersetzung zu dunkelbrauner Fl. Harnstoffderivat, $C_{11}H_{18}O_2N_3Br$, flache Nadeln aus W., F. 139° unter Zers. Die Verb. ist ll. in A. u. reduziert ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. beim Kochen. Benzoylderivat, $C_{17}H_{21}O_3N_2Br$, Prismen aus A., welche bei 180° schmelzen unter Braunfärbung u. Zers. Diacetylanhydrid, $C_{14}H_{21}O_3N_2Br$, hexagonale Prismen aus A., F. 139°. Es reduziert beim Kochen ammoniakalische $AgNO_3$-Lsg. *Verbindung* $C_{10}H_{14}O_2NBr$, erhalten aus dem Hydroxylaminderivat durch $KMnO_4$, bildet ein fein krystallinisches Pulver aus A., F. 240° unter Zers. Wl. in h. W., sll. in A. *Verbindung* $C_{10}H_{16}O_2N_2$, giebt mit $FeCl_3$ tiefrote Färbung bei Abwesenheit freier HCl. Chloroplatinat, $(C_{10}H_{16}O_2N_2)_2H_2PtCl_6$, bildet schwach gelbe Nadein aus W. Es färbt sich bei 150° dunkelrot, ohne zu schmelzen, und verkohlt schnell. Pikrat, $C_{10}H_{16}O_2N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nadeln, F. 148° unter Zers. Ein Benzoylderivat konnte nicht erhalten werden. (J. Chem. Soc. London **79**. 653—59. 3/6. London. Royal College of Science.) FAHRENHORST.

Karl Dieterich, *Die ätherischen Öle, Harzkörper und Wachse im Jahre 1900.* (Forts. von Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **8**. 98; C. **1901**. I. 1227.) Nach einer Besprechung der über die ätherischen Öle erschienenen Arbeiten, Berichte und ausführlicheren Werke wendet sich Vf. in seinem Rückblick in gleicher eingehenden Weise den Balsamen und Harzen zu und skizziert die grofsen, nicht leichten Aufgaben, die die Erforschung dieser so verschieden gearteter Pflanzenprodd. noch bietet. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **8**. 117—19. Juni. Helfenberg.) ROTH.

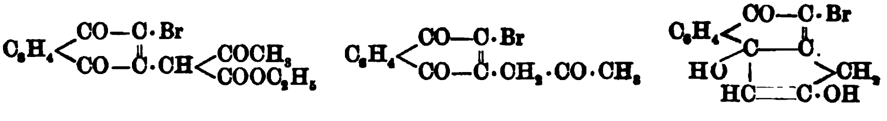
A. Tschirch und **E. Faber**, *Experimentaluntersuchungen über die Entstehung des Harzflusses bei einigen Abietineen.* — (Vgl. TSCHIRCH und WILL Arch. der Pharm. **237**. 369; C. **99**. II. 442. — Ferner TSCHIRCH: „Die Harze und die Harzbehälter" Leipzig 1900). Die Abhandlung ist botanischen Inhalts und behandelt vorzugsweise folgende 2 Fragen: — 1. Woher stammen die grofsen Mengen Harzbalsam, welche bei Koniferen aus Wunden an Zweigen und Stämmen ausströmen? — 2. Welche Rolle spielt die Rinde bei dieser Harzproduktion? — (Arch. der Pharm. **239**. 249—57. 25/5. [20/3.] Bern. Pharm. Univ.-Inst.) v. SODEN.

C. Paal und **Hermann Stern**, *Zur Kenntnis der beiden Bromdiphenacyle.* Bei der Einw. von Alkali auf Phenacylbromid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Br$, entstehen zwei isomere *Bromdiphenacyle*, $C_{16}H_{13}O_2Br$ (Paal, Demelee, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2092; C. **96**. II. 872), und zwar bildet sich beim Arbeiten in der Kälte ausschliefslich die bei 129° schmelzende *α-Verbindung*, während in der Hitze ein Gemisch der letzteren mit der bei 161° schmelzenden *β-Verbindung* gewonnen wird. Durch Erhitzen mit A. geht der tiefschmelzende Körper teilweise in den hochschmelzenden über; bei der Reduktion mit Zinkstaub liefern beide *Diphenacyl*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Verss., durch Einw. von Ketonreagenzien, Ammoniak, Aminen oder wasserentziehenden Mitteln, zu gut charakterisierten Derivaten zu gelangen, schlugen fehl; dagegen liefsen sich durch Erhitzen mit Säurechloriden krystallisierte Additionsprodd. erhalten, welche wahrscheinlich dem Benzylidenbrombenzoat, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus Benzaldehyd und Benzoylbromid (Claisen, Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 2473) analog konstituiert sind. Die hier gewonnenen Verbb. sind beständiger als die von Claisen beschriebene; die Additionsprodd. aus dem tiefschmelzenden α-Bromdiphenacyl schm. höher als die aus dem hochschmelzenden β-Derivat; durch vorsichtige Behandlung mit k. Soda werden die ursprünglichen Bromdiphenacyle zurückerhalten; in der Wärme bildete sich aus den α-Derivaten ein Gemisch von α- und β-Bromdiphenacyl; Ätzkali wirkte verharzend. — *Acetylchlorbromdiphenacyle*, $C_{18}H_{16}O_3ClBr$. *α-Verbindung.* Seidenglänzende, luftbeständige, geruchlose Nadeln aus verd. A.; F. 122°; ll. in Essigester, Chlf., Bzl. — *β-Verbindung.* Wasserklare, kurze, derbe Prismen aus verd. A.; F. 91°. — *Valerylchlorbromdiphenacyle*, $C_{21}H_{22}O_3ClBr$. *α-Verbindung.* Nadeln aus A.; F. 146°. — *β-Verbindung.* Gummiartige M., aus welcher sich geringe Mengen bei 101° schmelzender Kryställchen abschieden. — *Benzoylchlorbromdiphenacyle*, $C_{23}H_{18}O_3ClBr$. *α-Verbindung.* Dünne, seidenglänzende Nadeln aus A.; F. 152°. — *β-Verbindung.* Nadeln aus verd. A.; F. 134—135°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1609—13. 8/6. [24/5.] Pharm.-chem. Inst. d. Univ. Erlangen.) Stelzner.

I. C. Irvine, *Darstellung von o-Dimethyloxybenzoin und eine neue Darstellungsmethode für Salicylaldehydmethyläther.* (J. Chem. Soc. London **79**. 668—72. 3/6. Leipzig. Univ.-Lab. — C. **1901**. I. 1165.) Fahrenhorst.

C. Liebermann u. **Th. Lanser**, *Über die fluoreszierende Substanz aus Brom-α-naphtochinonacetessigester.* Bei der Einw. von Alkalien auf den 2-Brom-1,4-naphtochinon-3-acetessigester (I.) entsteht eine Verb. $C_{13}H_9O_3Br$, welche, im Gegensatz zu allen bisher bekannt gewordenen Naphtochinonderivaten mit malonesterartigen Resten in alkal. Lsg. stark fluoresziert (Liebermann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 573; C. **1900**. I. 666). Wie l. c. schon erwähnt wurde, kann die neue Substanz die naheliegende Formel II. nicht besitzen, weil sie von A. und verd. SS. sofort ätherifiziert wird; dagegen hat sich bei den neuerdings studierten Umsetzungen die schon früher in Erwägung gezogene Formel III., unter Zuhilfenahme der beiden tautomeren For-

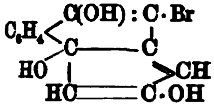
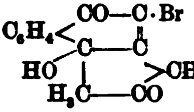
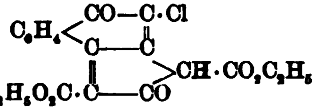
I. II. III.



meln IV. und V., gut bewährt. — Die Fluoreszenz der Verb. $C_{13}H_9O_3Br$ dürfte mit der Hydroxylgruppe zusammenhängen, welche dem einen Naphtochinonsauerstoff entstammt und an einem C-Atom haftet, das mit drei anderen C-Atomen tertiär verbunden ist; denn sobald diese Hydroxylgruppe durch Halogen ersetzt, ätherifiziert oder durch Reduktion entfernt wird, verschwindet die Fluoreszenz. Andererseits tritt die Fluoreszenz wieder auf, wenn man die Halogenwasserstoffester des Körpers III.

mit schwach alkalischen Mitteln, z. B. Cyankalium, behandelt. — Der hier vermuteten Beziehung zwischen einer freien Hydroxylgruppe und der Fluoreszenz entspricht es, daſs die der Verb. $C_{13}H_9O_3Br$ völlig analog gebaute Substanz VI. (aus

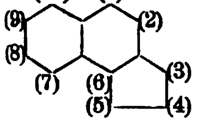
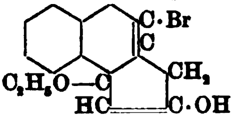
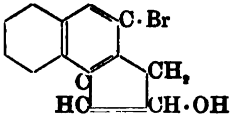
IV. V. VI.

2,3-Dichlor-1,4-naphtochinon u. Acetondicarbonsäureester; MICHEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2408; C. **1900**. II. 866), ferner das Additionsprod. XIII. von A. an die entsprechende Bromverb., sowie die Äther und Halogenwasserstoffester der Verb. $C_{13}H_9O_3Br$ nicht fluoreszieren, denn allen diesen fehlt eine tertiär an Kohlenstoff gebundene Hydroxylgruppe. Andererseits zeigt das Chlorderivat $C_{13}H_9O_3Cl$ aus 2-Chlor-1,4-naphtochinon-3-acetessigester (vgl. das folgende Ref.) die Fluoreszenz und die sonstigen Eigenschaften der Verb. $C_{13}H_9O_3Br$. — Charakteristisch für letztere ist ferner die Leichtigkeit, mit welcher eine Hydroxylgruppe derselben ätherifiziert, gegen Halogene ausgetauscht und durch Reduktion entfernt werden kann. Hierbei handelt es sich immer um dasselbe, u. zwar um das auch die Fluoreszenz bedingende Hydroxyl; wird letzteres ätherifiziert, so verschwindet mit der Fluoreszenz auch die groſse Reaktionsfähigkeit; so setzt sich z. B. der nicht fluoreszierende Äthyläther der Verb. III. mit Halogenwasserstoffsäuren nicht mehr um. — Die im Folgenden beschriebenen Verbb. sind Derivate des Kohlenstoffkernes $C_{13}H_{10}$ (VII.), für welchen die Vff., mit Rücksicht auf dessen nahe Beziehungen zum Phenanthren, die Bezeichnung *„Pentanthren"* vorschlagen.

Experimentelles. Durch Acetylierung des schon l. c. beschriebenen Methyläthers der Verb. $C_{13}H_9O_3Br$ entsteht das *1,4-Diacetoxy-2-brom-6-methoxypentanthren*, $C_{18}H_{15}O_5Br$; Blättchen aus Bzl.; F. 189—191°. — Die Oximierung des Äthyläthers führte zum *1-Ketoxim-2-brom-4-oxy-6-äthoxy-1,3-dihydropentanthren* (VIII.), die gleiche Substanz (gelbliche Nädelchen aus A.) bildet sich bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf die in A. gel. Verb. $C_{13}H_9O_3Br$ [= *1-Keto-2-brom-4,6-dioxy-1,3-dihydropentanthren* (III.), bezw. *1,4,6-Trioxy-2-brompentanthren* (IV.)], indem hier die Oximierung von einer Alkylierung begleitet ist. — Läſst man bei der Acetylierung der Verb. $C_{13}H_9O_3Br$ die Temperatur nicht über 55—60° steigen, so entsteht eine *Verbindung* $C_{23}H_{19}O_7Br$, welcher die Formel X. zukommen dürfte; Flocken aus Bzl. + Lg. — *1,4-Dioxy-2,6-dibrompentanthren*, $C_{13}H_8O_2Br_2$, aus Verb. III. und HBr in Eg.; Blättchen aus verd. A.; F. 174° unter Zers.; unl. in Soda, l. in verd. Ätzalkalien. — *1,4-Dioxy-2-brom-6-chlorpentanthren*, $C_{13}H_8O_2ClBr$, aus Verb. III. mit HCl in Eg.; F. 173—174° unter Zersetzung. — *1,4-Dioxy-2-brom-6-jodpentanthren*, $C_{13}H_8O_2BrJ$, aus der Chlorbromverb. und KJ in A.; gelbliche Nädelchen; F. 119° unter Zers.; wl. in A. — *1,4-Dioxy-2-brompentanthren* (IX.), entsteht bei der Einw.

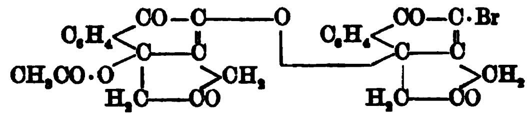
VII. VIII. IX.

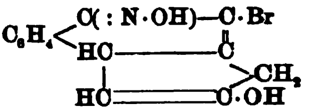
von HJ der D. 1,7 oder Zinkstaub auf Verb. III. in Eg.; Nädelchen aus A.; F. 192° unter Zers.; in konz. Schwefelsäure mit grüngelber Fluoreszenz l.; die Lsg. in wss. Alkalien beginnt ganz allmählich zu fluoreszieren; giebt mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat eine Diacetylverb. $C_{17}H_{13}O_5Br$, welche, aus A. umkrystallisiert, bei 159°

schm. — Mit Hydroxylaminchlorhydrat in A. liefert das Dioxybrompentanthren ein *2-Brom-1(4)-ketoxim-4(1)-oxydihydropentanthren* (XI. oder XII.); gelbliche Nädelchen

X.

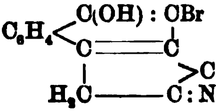


XI.

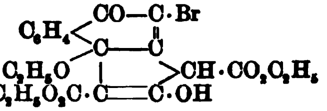


aus A. — Behufs Eliminierung des Halogens wurde das Dioxybrompentanthren mit Na- oder Al-Amalgam behandelt, sowie mit Zinkstaub + Eg. auf 190° erhitzt; es bildeten sich bromfreie, grauweifse, amorphe Flocken einer anscheinend sehr hochmolekularen Substanz, die beim Erhitzen verkohlten, ohne zu sublimieren oder destillieren. — Aus 2,3-Dibrom-1,4-naphtochinon und acetessigesterfreiem Acetondicarbonsäurediäthylester in Ggw. von Na-Äthylat entstand *2-Brom-1,4-diketodihydropentanthren-3,5-dicarbonsäurediäthylester*, $C_{19}H_{15}O_6Br$ (vgl. VI.); gelbliche Nädelchen; wl. in A.; Spuren von Alkalien, am besten KCN, rufen eine schöne blaue, nicht fluoreszierende Färbung hervor; wird durch Kochen mit A. + Schwefelsäure, sowie durch Einw. von HCl u. HBr nicht verändert. Läfst man die alkoh. Lsg. mit Na-Äthylat stehen, so geht die blaue Farbe in braun über, und nach $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde ist die B. des Additionsprod. *2-Brom-1-keto-4-oxy-6-äthoxydihydropentanthren-3,5-dicarbonsäurediäthylester* (XIII.) vollendet; Nädelchen; F. 135—137°; sll. in A. und Soda. — Die

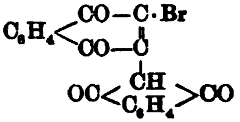
XII.



XIII.



XIV.



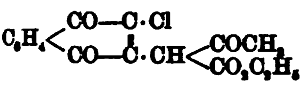
analoge, mit Na-Isobutylat entstehende *6-Isobutylverbindung*, $C_{23}H_{25}O_7Br$, scheidet sich aus verd. Essigsäure in gelblichen Nädelchen vom F. 142—144° ab.

Die folgenden Verbb. wurden zur Ergänzung der früheren Verss. über die Rk. zwischen malonesterartigen Körpern u. halogenierten Chinonen dargestellt. — Während bei Anwendung von primären Aminen die zunächst entstehenden Prodd. unter Austritt von A. und Ringschlufs weitere Veränderungen erleiden, ist dies bei sekundären Aminen nicht mehr möglich. Fügt man zu einer alkoh. Lsg. von 2-Brom-1,4-naphtochinon-3-malonester Piperidin hinzu, so färbt sich die Fl. blau und dann innerhalb 24 Stdn. unter Abscheidung eines violetten Nd. rot; der entstandene *2-Piperidino-1,4-naphtochinon-3-malonsäurediäthylester*, $C_{22}H_{25}O_6N$, wird aus A. durch W. in alizarinähnlichen, roten Nadeln gefällt; F. 99°; unl. in wss. Alkalien; Lsg. in alkoh. Kali rotviolett. — Die Chinonsauerstoffatome der malonesterartigen Derivate der Naphtochinone haben sich ihre Reaktionsfähigkeit bewahrt; so werden sie durch Zinkstaub und Essigsäure zu farblosen Leukoverbb. reduziert, welche unter dem Einflufs der Luft auf ihre alkal.-alkoh. Lsgg. die blaue Lösungsfarbe der Ausgangsmaterialien leicht wieder annehmen. — *2-Brom-1,4-hydronaphtochinon-3-acetessigester*, $C_{10}H_4Br(OH)_2 \cdot CH(COCH_3) \cdot CO_2C_2H_5$. Nadeln; F. 125° unter Zers. — *2-Brom-1,4-hydronaphtochinon-3-malonester*, $C_{10}H_4Br(OH)_2 \cdot CH(COOC_2H_5)_2$. Nädelchen; F. 130° unter Zers. — *2-Brom-1,4-naphtochinon-3-diketohydrinden* (XIV.), aus 2,3-Dibrom-1,4-naphtochinon und Natriumdiketohydrindencarbonsäureester in A. bei 150°; gelbe Nadeln; F. 278°; giebt mit alkoh. Kali eine schön violette Lsg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1543—53. 8/6. [15/5.] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule Berlin.) Stelzner.

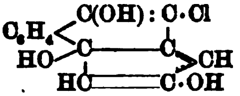
A. Bertheim, *Über die fluoreszierende Verbindung aus Chlor-α-naphtochinonacetessigester.* Das bei den folgenden Verss. als Ausgangsmaterial dienende *2,3-Di-*

chlor-1,4-naphtochinon, $C_{10}H_4O_2Cl_2$, wurde durch Einleiten von Chlor in eine sd. Lsg. von α-Naphtochinon im zehnfachen Gew. Eg., welcher $^1/_2$ Tl. Jod zugefügt war, zu 90°/₀ der Theorie erhalten. — Bei der Einw. von konz. Alkali auf den *2-Chlor-1,4-naphtochinon-3-acetessigester* (I.) (MICHEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2404; C. **1900**. II. 866) entstand das der analogen, im vorstehenden Ref. beschriebenen Bromverb. sehr ähnliche *2-Chlor-1,4,6-trioxypentanthren* (II.), das wie jene durch die schöne Fluorescenz der alkal. Lsgg. ausgezeichnet ist; gelbe Blättchen; F. 140° unter Zers.

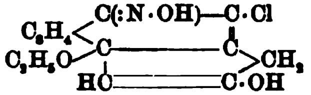
I.



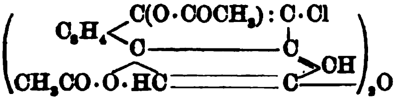
II.

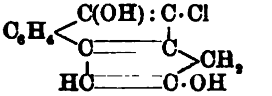


III.



— *1,4-Dioxy-2-chlor-6-äthoxypentanthren*, $C_{16}H_{13}O_3Cl$. Bernsteingelbe Tafeln aus Bzl.; F. 175—176°. — *1,4-Dioxy-2-chlor-6-methoxypentanthren*, $C_{14}H_{11}O_3Cl$. Hellgelbes Krystallpulver aus Bzl.; F. 162—164°. — *1,4-Dioxy-2-chlor-6-isobutoxypentanthren*, $C_{17}H_{17}O_3Cl$. Blättchen aus Bzl.; F. 140—141°. — *1,4-Diacetoxy-2-chlor-6-äthoxypentanthren*, $C_{19}H_{17}O_5Cl$. Bernsteingelbe Täfelchen aus A.; F. 152—153,5°. — *1,4-Diacetoxy-2-chlor-6-isobutoxypentanthren*, $C_{21}H_{21}O_5Cl$. Krystallpulver aus Aceton und W.; F. 149°. — *1-Ketoxim-2-chlor-4-oxy-6-äthoxydihydropentanthren* (III.), entsteht durch kurzes Kochen der Verb. II. oder ihres Äthyläthers mit Hydroxylaminchlorhydrat in A.; hellgelbe Nädelchen aus verd. A.; zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm. — Durch längeres Erwärmen des 2-Chlor-1,4,6-trioxypentanthrens mit Na-Acetat und Essigsäureanhydrid auf 55° erhält man eine *Verbindung* $C_{24}H_{24}O_9Cl_2$, die wahrscheinlich ein Oxyd der Formel IV. ist. — *1,4-Dioxy-2,6-dichlorpentanthren*, $C_{13}H_8O_2Cl_2$, aus Verb. II. und HCl in Eg.; gelbliche Nädelchen aus Bzl.-Lg.; F. 180°

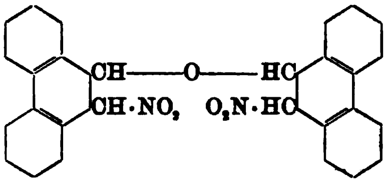
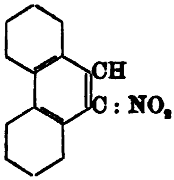
IV. 

V. 

unter Zers. — Mittels HBr wurde das analoge *1,4-Dioxy-2-chlor-6-brompentanthren*, $C_{13}H_8O_2ClBr$, gewonnen; gelbe, stark glänzende Krystalle aus Bzl.; F. 168—170° unter Zers. — Durch Reduktion der fluorescierenden Verb. II. mit HJ oder Zinkstaub in Eg. bildet sich das *1,4-Dioxy-2-chlorpentanthren* (V.); verfilzte Nädelchen aus A.; F. 185°. — *1,4-Diacetoxy-2-chlorpentanthren*, $C_{17}H_{13}O_4Cl$. Nädelchen; F. 152 bis 156°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1554—58. 8/6. [15/5.] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule. Berlin.) STELZNER.

Julius Schmidt und **Max Strobel**, *Über das 9-Aminophenanthren* (*Studien in der Phenanthrenreihe; II. Mitteilung*). Wie SCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2251; C. **1901**. I. 31) gezeigt hat, entsteht bei der Einw. von N_2O_3, bezw. NO_2 auf Phenanthren das Mononitrobisdihydrophenanthrenoxyd (I.), welches sich mittels Na-Methylat in ein Nitrophenanthren vom F. 116—117° überführen läfst. Durch Reduktion mit $SnCl_2$ geht die Nitroverb. in das analoge Aminoderivat über; da letzteres, wie PSCHORR demnächst mitteilen wird, auch aus der Phenanthren-9-carbonsäure zugänglich ist (Ersatz von COOH, bezw. CO·NH_2 durch NH_2), so müssen die Amino- und die Nitrogruppe ebenfalls in Stellung 9 haften. Für die Darst. des *Bismononitrodihydrophenanthrenoxyds* (I.) werden am besten je 100 g Phenanthren in Bzl.-Lsg. mit N_2O_3, bezw. N_2O_4 behandelt; entwickelt man die nitrosen Gase aus As_2O_3 + HNO_3, so erhält man 8—12 g des Oxyds; die Anlagerung erfolgt jedoch rascher, und die Ausbeute an Oxyd wird besser (ca. 15 g), wenn man das durch Glühen von Bleinitrat erhältliche Stickstoffdioxyd anwendet. — Zur Umwandlung in das *9-Nitrophenanthren*

(II.) verreibt man 30 g der Verb. II. sehr fein mit 50 ccm Methylalkohol und trägt sie dann in eine h. Lsg. von 30 g Na in 550 ccm Methylalkohol ein; die nach kurzem Kochen entstehende gelbrote Lsg. wird von einem geringen gelben Rückstand rasch abgegossen und scheidet beim Erkalten 14—15 g Nitrokörper ab, der nach dem Umkrystallisieren aus der 20-fachen Menge A. bei 116—117° schm. — Löst man 5 g

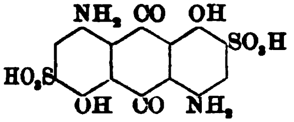
I.  II. 

Nitroprod. in 100 ccm sd. Eg., fügt eine h. Lsg. von 50 g $SnCl_2$ in 50 ccm konz. Salzsäure hinzu und kocht $^1/_2$ Std., so krystallisiert ein Zinndoppelsalz in rosettenförmig gruppierten Warzen aus, die, mit Ammoniak zerlegt, *9-Aminophenanthren*, $C_{14}H_{11}N$, ergeben. Glänzende, schwach braungelbe Prismen aus A.; sintert bei 130°; schm. bei 135—136°, unzers. sublimierbar, färbt sich an feuchter Luft bald rosa; sll. in Ä., Bzl., Chlf., schwerer in A.; die grüne Lsg. in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen gelb, beim Verdünnen farblos, auf Zusatz von $K_2Cr_2O_7$ braunrot. — Chlorhydrat, $C_{14}H_{11}N \cdot HCl$. Silberglänzende Prismen aus A. + konz. Salzsäure; rosettenförmig vereinigte Nadeln aus W.; F. ca. 275° unter Gasentw.; swl. in W., leichter in A. — Pikrat, $C_{14}H_{11}N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Grüne, zu Rosetten vereinigte Nadeln oder hellgelbe Flocken aus A.; färbt sich von 125° ab gelb, bei 180° dunkel und schm. bei 190° unter Gasentw.; die Lsgg. sind gelb gefärbt. — 9-Acetaminophenanthren, $C_{16}H_{13}ON$, wird aus der intensiv grünen Lsg. der Base in Acetanhydrid durch W. gefällt; Nädelchen aus A.; F. 207—208°. — 9-Benzoylaminophenanthren, $C_{21}H_{15}ON$. Seidenglänzende Nadeln aus A.; F. 199°; wl. in Ä. — *9-Phenanthrylurethan*, $C_{14}H_9 \cdot NH \cdot COOC_2H_5$, aus der Aminoverb. und Chlorkohlensäureester in Ä.; glänzende Nadeln aus A.; F. 156—158°. — *9-Benzalaminophenanthren*, $C_{14}H_9 \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, durch mehrstündiges Kochen einer alkoh. Lsg. der Base mit Benzaldehyd dargestellt; gelbe Prismen aus A.; F. 108—109°. — *Symm. 9-Phenanthrylphenylharnstoff*, $C_{14}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus 9-Aminophenanthren und Phenylcyanat in Ä.; Krystallmagma; sintert von 260° ab, schm. bei 290° unter Gasentw.; swl. — *Symm. 9-Phenanthrylphenylthioharnstoff*, $C_{14}H_9 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus der Base und Phenylsenföl in Ä.; Kryställchen aus Bzl.; F. 194—195°; wl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1461—67. 8/6. [4/5.] Techn. Hochschule. Stuttgart.) STELZNER.

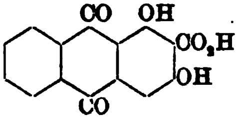
C. Liebermann, *Zur Färberei der oxydischen Beizen.* Die LIEBERMANN-KOSTANECKI'*sche Regel* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 2145; LIEBIG's Ann. **240**. 246), nach welcher von den Anthrachinonderivaten nur die Oxyverbb., und zwar nur dann als Farbstoffe praktisch verwertbar sind, wenn sie mindestens 2 Hydroxyde in o-Stellung zu einander enthalten, soll nach BUNTROCK (Rev. générale d. mat. colorant. **5**. 99) nicht mehr völlig zutreffend sein, weil neuerdings sich auch Anthrachinonfarbstoffe, welche keine OH-Gruppen in o-Stellung zu einander, bezw. überhaupt keine Hydroxyle enthalten, als wertvolle Materialien zum Färben gebeizter und ungebeizter Textilstoffe erwiesen haben. — Diese Ansicht BUNTROCK's beruht auf einer unrichtigen Auffassung der LIEBERMANN-KOSTANECKI'schen Regel. Letztere beschränkt sich nur auf Oxyanthrachinonderivate und auf das Färben der oxydischen Beizen, speziell der Eisen- und Thonerdebeizen, am besten auf indifferenter, pflanzlicher Faser. Auch hier verhalten sich nicht alle Beizen gleich, vielmehr wird häufig das eine Oxyd weit leichter angefärbt als das andere, wie denn überhaupt die Beizfärberei nur als ein Festigkeitsproblem (größtmöglicher Widerstand des gefärbten Salzes gegen

Dissociation) anzusehen ist (vgl. LIEBERMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1574; C. **93**. II. 342). — Von den von BUNTROCK angeführten Farbstoffen kommen für die LIEBERMANN-KOSTANECKI'sche Regel nur die *Diaminoanthrarufindisulfosäure* (I) u. eine ähnliche *Diaminochrysazindisulfosäure* in Betracht, welche, ohne 2 benachbarte Hydroxyle zu besitzen, Fe- und Al-Beizen anfärben. Hier liegt ein ähnlicher Fall wie bei dem ebenfalls beizenfärbenden *Mujistin* (II. oder III.) vor: Zwei einander

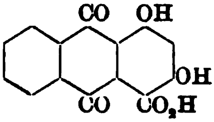
I.



II.



III.



benachbart stehend saure Gruppen, von welchen die eine Hydroxyl, die andere SO_3H oder CO_2H ist, scheinen in gewissen Fällen, sobald sie sich gemeinsam an der Salzbildung mit dem Beizoxyd bethätigen können, die Rolle von 2 Hydroxylen zu spielen. Zu beachten bleibt hierbei jedoch, daſs diese Erweiterung der früheren Regel keineswegs ausdrücken soll, daſs die Sulfurylgruppe für die Beizfärberei überall von gleichem Effekt wie ein Hydroxyl oder Carboxyl sei. Von den Disulfosäuren, welche den oben genannten Diaminoderivaten zu Grunde liegen, wird Thonerde nur ziemlich schwach angefärbt, während mit anderen Beizen (Th, Zr, Be) kräftigere Nüancen erzielt werden. Übrigens hat schon KOSTANECKI darauf hingewiesen, daſs auch andere saure Gruppen, z. B. die Oximgruppe, bei der Beizfärberei von ähnlichem Einfluſs sein können wie das Hydroxyl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1562—65. 8/6. [15/5.] Organ. Lab. der Techn. Hochschule Berlin.) STELZNER.

E. Schmidt, *Über das Robinin und das Rutin*. Veranlaſst durch die Veröffentlichung von PERKIN (Proceedings Chem. Soc. **17**. 87—88; C. **1901**. I. 1168) teilt Vf. die bisherigen Resultate seiner Unterss. über Robinin u. Rutin mit.

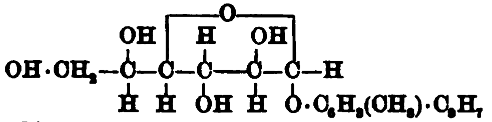
Das *Robinin*, nach dem Verf. von ZWENGER aus Akazienblüten gewonnen, stimmt in den meisten seiner Eigenschaften mit den Angaben von ZWENGER und DRONKE (LIEBIG's Ann. Suppl. I. **1861**. 258) überein, liefert dagegen bei der Spaltung, abweichend von den Angaben dieser Autoren, Rhamnose und einen gelben Farbstoff. Der *Farbstoff* besitzt, bei 130° getrocknet, die Zus. $C_{15}H_{10}O_6$, krystallisiert aus h. W. in feinen Nadeln und ist dem von TSCHIRCH u. POLACCO beschriebenen Rhamnolutin sehr ähnlich. Durch verd. KOH wird er leicht gespalten. Acetylderivat, $C_{15}H_6O_2(O\cdot C_2H_3O)_4$, farblose Krystalle vom F. 182—183°. Äthylderivat, gelbe Nadeln.

Die von PERKIN (l. c.) gegebene Formel des Robinins, $C_{33}H_{38}O_{20} + 8H_2O$, sowie die Spaltungsgleichung entsprechen nicht den Beobachtungen des Vf.'s. Die Mutterlaugen des Robinins enthalten Asparagin und Zucker.

Das gemeinsam mit **Waljaschko** studierte *Rutin* wurde aus Ruta graveolens nach einem später zu beschreibenden Verf. dargestellt; Formel und Eigenschaften stimmten mit den von WACHS (Dissert. Dorpat **1893**) angegebenen überein. Bei der Spaltung resultierten Rhamnose, $C_6H_{12}O_5 + H_2O$, Glucose, $C_6H_{12}O_6$, u. Quercetin, $C_{15}H_{10}O_7 + 2H_2O$; letzteres erwies sich als identisch mit dem aus Quercitrin gewonnenen. Das Rutin der Gartenraute ist jedenfalls nicht identisch mit Robinin oder Quercitrin, zeigt dagegen groſse Ähnlichkeit mit dem aus Kapern gewonnenen Rutin und dem von MANDELIN und von WACHS aus Viola tricolor dargestellten Violaquercitrin. Die Unterss. werden fortgesetzt. (Apoth.-Ztg. **16**. 357—58. 22/5. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) FAHRENHORST.

H. Ryan und **W. S. Mills**, *Darstellung von synthetischen Glucosiden*. (Kurzes

Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1901**. I. 1168.) *m-Kresylglucosid*, $C_{13}H_{18}O_6$ = $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *Carvakrylglucosid* enthält eine unveränderte Phenolhydroxylgruppe u. hat folgende Formel:



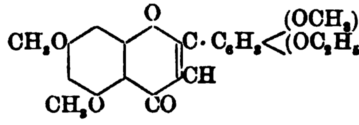
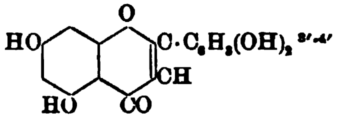
Triacetylchlorarabinose:

$$C_{11}H_{15}O_7Cl = O \cdot C_2H_3O \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH(OC_2H_3O) \cdot CH(OC_2H_3O) \cdot CHCl$$

(Ring-O zwischen CH und CHCl)

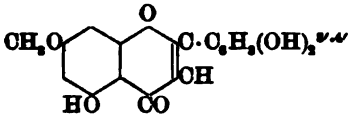
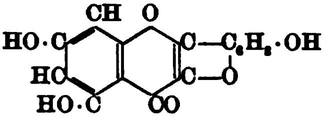
entsteht bei der Einw. von Acetylchlorid auf trockene Arabinose. Krystalle aus Äthylacetat vom F. 150—152°, l. in A., Ä., Bzl., Chlf., wl. in h. W. Die Verb. reduziert FEHLING'sche Lsg. und geht durch h. Methylalkohol über in ein krystallinisches Arabinosid, identisch mit dem aus Arabinose und Methylalkohol erhaltenen. (J. Chem. Soc. London **79**. 704—7. 3/6. Dublin. University College.) FAHRENHORST.

E. Diller u. **St. v. Kostanecki**, *Zur Synthese des Luteolins.* Erhitzt man bei der Darst. des *2,4,6,3',4'-Pentamethoxybenzoylacetophenons*, $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(OCH_3)_2$ (v. KOSTANECKI, ROZYCKI, TAMBOR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3410; C. **1901**. I. 111) das Gemisch von Veratrumsäureäthylester, Phloracetophenontrimethyläther und metallischem Na nur so lange auf 120°, bis das Metall verschwunden ist u. läfst die konz. alkoh. Lsg. des Diketons in der Kälte stehen, so gelingt es, nachdem die zunächst ausgeschiedene Gallerte durch vorsichtiges Erwärmen wieder in Lsg. gebracht ist, das Prod. in kleinen Warzen oder Krusten vom F. 112—113,5° krystallisiert zu erhalten. — *2,4,6,3'-Tetramethoxy-4'-äthoxybenzoylacetophenon*, $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)$, aus Äthylvanilinsäureäthylester und Phloracetophenontrimethyläther mittels Na; Krusten (u. Mkr. zu Rosetten gruppierte Nädelchen) aus A.; F. 106—107°. — *2,4,6,4'-Tetramethoxybenzoylacetophenon*, $(CH_3)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ aus 3 g Phloracetophenontrimethyläther, 7 g Anissäureäthylester und 0,5 g granuliertem Na bei 120°; Nadeln aus A., die bei 107° zu einer milchigen Fl. schmelzen. — Diese β-Diketone lassen sich nach dem Verf. von NEUFVILLE und v. PECHMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 3378; C. **91**. I. 75) nitrosieren, indem man ihre Lsg. in Chlf. mit der äquimolekularen Menge Amylnitrit u. einigen Tropfen Salzsäure versetzt. — *Isonitroso-2,4,6,3'-Tetramethoxy-4'-äthoxybenzoylacetophenon*, $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)$. Dicke, gelbe Nädelchen aus Eg.-A.; F. 170° unter Gasentw.; Lsg. in konz. Schwefelsäure gelbrot. — *Isonitroso-2,4,6,4'-tetramethoxybenzoylacetophenon*, $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot C_6H_4(OCH_3)$. Gelbe Prismen aus Eg.-A.; F. 189° unter Gasentw.; Lsg. in konz. Schwefelsäure orange. — Durch Eintragen des 2,4,6,3'-Tetramethoxy-4'-äthoxybenzoylacetophenons in w. HJ der D. 1,7 erhält man das *1,3,3'-Trimethoxy-4'-äthoxyflavon* (I); Nadeln

I.  II. 

aus Xylol; Prismen aus A.; F. 222—222,5°; die Lsg. in viel A. fluoresziert bläulich. — Die Entalkylierung dieses Äthers ist selbst nach mehrstündigem Kochen mit HJ der D. 1,9 keine vollständige; neben den Nadeln des *Luteolins (1,3,3',4'-Tetraoxyflavons*, II.) finden sich im Rk.-Prod. dann noch glitzernde Blättchen eines Luteolinmethyläthers. Mit letzteren dürfte auch der von diesen Autoren gegebenen Beschreibung nach das Luteolin von PERKIN und HORSFALL (J. Chem. Soc. London

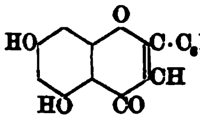
77. 1320; C. **1901**. I. 179) verunreinigt gewesen sein. Eine Trennung gelingt durch Lösen der Substanz in A. und Zufügen von sehr viel sd. W., worauf das Luteolin zuerst (in gelben, garbenartig gruppierten Nadeln) auskrystallisiert. — Den *Luteolinmethyläther* erhält man rein durch Kochen von 1,3,3′-Trimethoxy-4′-äthoxyflavon mit einem Gemisch gleicher Raumteile Eg. und HJ der Dichte 1,96. Glitzernde Blättchen aus viel A.; F. 270°; da die Verb. Beizen anfärbt und anscheinend mit dem Äther identisch ist, welchen PERKIN aus dem Luteolin-3,3′,4′-trimethyläther gewonnen hat, so dürfte in ihr das *3-Methoxy-1,3′,4′-trioxyflavon* (III.) vorliegen. Die schwere Abspalt-

III.  IV. 

barkeit der Methylgruppe aus dem Chromonkern würde mit dem Verh. des 3,3′-Diäthoxyflavons (v. HARPE, v. KOSTANECKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 324; C. **1900**. I. 550) übereinstimmen. — Mit dem Luteolin scheint das *Digitoflavon* (IV.) von FLEISCHER und FROMM (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1184; C. **99**. I. 1293) identisch sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1449—53. 8/6. [30/4.]. Uni.-Lab. Bern.)

STELZNER.

St. v. Kostanecki und **F. Webel**, *Über ein Isomeres des Apigenins.* Gleich dem Anissäure- (CZAJKOWSKI, v. KOSTANECKI, TAMBOR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1988; C. **1900**. II. 335) und m-Äthoxybenzoësäureester (v. KOSTANECKI, STEUERMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 160; C. **1901**. I. 525) läßt sich auch der *Äthylsalicylsäureäthylester*, $(C_2H_5O)^2C_6H_4\cdot COOC_2H_5$, mit Phloracetophenontrimethyläther durch metallisches Na zu einem β-Diketon paaren; das *2,4,6-Trimethoxy-2′-äthoxybenzoylacetophenon*, $(CH_3O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OC_2H_5$, bildet sich aus 7,7 g der ersteren u. 2,1 g der letzteren Verb. in Ggw. von 0,46 g granuliertem Na durch Erhitzen auf 120°, bis alles Metall verschwunden ist. Gestreifte Prismen aus A., F. 112°; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. rot. — Durch Kochen dieses Diketons mit HJ konnten theoretisch 1,3,2′- und 2′,4′,6′-Trioxyflavon entstehen; es bildete sich jedoch ein einheitliches Prod., das sich als *1,3,2′-Trioxyflavon* (s. nebenstehende Formel) erwies, da es beim Alkylieren nur Dialkyläther lieferte, welche, wie alle Oxyflavone, die in Stellung 1 ein freies Hydroxyl enthalten, ein gelbes, wl. Na-Salz liefert. Nädelchen aus Eg., F. 281°; l. in A., schwerer l. in Eg.; Lsg. in Alkalien grünlichgelb; konz. Schwefelsäure färbt die Kryställchen gelb und erzeugt eine grünlichgelbe, schwach grünlich fluorescierende Lsg. — 1,3,2′-Triacetoxyflavon, $C_{21}H_{16}O_8$. Seidenglänzende Nadeln aus A., F. 178°. — *3,2′-Dimethoxy-1-oxyflavon*, $C_{15}H_7O_2(OCH_3)_2(OH)$, ist durch Kochen des Trioxyflavons mit Jodmethyl u. Kali in A. erhältlich; blafsgelbe, zu Rosetten gruppierte Nädelchen aus A., F. 154—156°. — Als Nebenprod. bildet sich eine blafsgelbe, in A. schwerer l. Substanz, deren Na-Salz wl. ist; vielleicht liegt hier ein Homologes des 1,3,2′-Trioxyflavondimethyläthers vor, dessen dritte Methylgruppe im Phloroglucinkern haftet. — 3,2′-Dimethoxy-1-acetoxyflavon, $C_{19}H_{16}O_6$, Nadeln aus verd. A., F. 96—97°. — *3,2′-Diäthoxy-1-oxyflavon*, $C_{15}H_7O_2(OC_2H_5)_2\cdot OH$. Blafsgelbe Nadeln aus A., F. 108—110°. — Acetylverb., $C_{21}H_{20}O_6$. Nädelchen aus verd. A., F. 120—122°. — *1,3-Dimethoxy-2′-äthoxyflavon*, $C_{15}H_7O_2(OCH_3)_2(OC_2H_5)$, entsteht durch vorsichtiges Kochen des 2,4,6-Trimethoxy-2′-äthoxybenzoylacetophenons mit HJ; Nadeln aus A., F. 164—165°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1454—57. 8/6. [30/4.] Univ.-Lab. Bern.)



STELZNER.

H. J. H. Fenton und **M. Gostling**, *Derivate des Methylfurfurals.* Vff. haben

das früher (J. Chem. Soc. London **73**. 554; **75**. 423; **79**. 361; C. **98**. II. 181; **99**. I. 877; **1901**. I. 679) von ihnen beschriebene Brommethylfurfural,

$$\begin{array}{l} CH:C\cdot CH_2Br \\ \,| \qquad \;\; > O \\ CH:C\cdot COH \end{array}$$

, in anbetracht seiner Beziehungen zu den Kohlehydraten u. seines pflanzenphysiologischen Interesses einer weiteren Unters. unterzogen. Folgende neue Verbb. wurden dargestellt: *Chlormethylfurfural*, F. 36—37°. Acetoxyderivat, F. 55°. Benzoxyderivat, F. 56—57°. *Difurfuryläthandialdehyd*, F. 119—120°. Das entsprechende Dihydrazon, F. 179—181°. Dioxim, F. 182°, u. die *Dicarbonsäure*, F. 267—269°. Es wird ferner eine sehr einfache Methode zur Darst. reinen Methylfurfurals beschrieben. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 119—20. 3/6. [31/5.].) FAHRENHORST.

Fr. Fichter u. **Beda Scheuermann**, *Kondensationsprodukt aus Furol u. Bernsteinsäure.* Bei den Kondensationen mit Bernsteinsäure verhält sich das Furol ähnlich dem Benzaldehyd und noch mehr dem Anisaldehyd. In Ggw. von Natriumäthylat entstehen nebeneinander *Furitakonsäure*, $COOH\cdot C(:CH\cdot C_4H_3O)\cdot CH_2\cdot COOH$, u. *Difuralbernsteinsäure*, $CO_2H\cdot C(:CH\cdot C_4H_3O)\cdot C(:CH\cdot C_4H_3O)COOH$. Ein Gemisch von 1 Mol. Furol und 2 Mol. Bernsteinsäureester wird unter Kühlung zu 1 Mol. Natriumäthylat in absol. Ä. gegeben und einige Tage sich selbst überlassen. Zers. man alsdann mit W., so gehen in die äther. Lsg. Bernsteinsäureester und Furfurylalkohol, während aus der alkal. Lsg. durch Ansäuern und Ausäthern die gesuchten Kondensationsprodukte neben Brenzschleimsäure gewonnen werden. Man verseift nun mit Ätzbaryt und säuert die Barytlsg. an. *Difuralbernsteinsäure* fällt als unl. in W. aus, während *Furitakonsäure* aus der wss. Lsg. durch Ausäthern gewonnen wird. Beide SS. werden durch Chlf. von beigemengter Brenzschleimsäure befreit u. voneinander durch wiederholtes Auskochen mit kleinen Mengen W. getrennt. Die Reinheit einer jeden der Säuren wird durch die Krystallisation der Bariumsalze kontrolliert, da diese nur dann gut krystallisieren, wenn die SS. ganz rein sind. Ganz reine aus dem Bariumsalz gewonnene *Furitakonsäure* bildet aus h. W. lange Nadeln, die sich zwischen 205 und 215° zers., ll. in A. und Eg., wl. in Ä. und swl. in Chlf. sind Salze: $C_9H_6O_5Ba + H_2O$; $C_9H_6O_5Ca + 4H_2O$; $C_9H_6O_5Ag_2$. Durch Reduktion mit Natriumamalgam geht die Furitakonsäure in die Furfurylbernsteinsäure von SANDELIN, $C_4H_3O\cdot CH_2\cdot CH(COOH)\cdot CH_2COOH$, F. 141—142°, über. — *Difuralbernsteinsäure*, Prismen aus viel sd. W., zers. sich zwischen 217 und 225°, ist ll. in A., wl. in Ä., swl. in Chlf., unl. in Bzl. Salze: $C_{14}H_8O_6Ba + 3H_2O$; $C_{14}H_8O_6Ca + 2H_2O$; $C_{14}H_8O_6Ag_2$. Durch Reduktion mit Natriumamalgam wird die Difuralbernsteinsäure in *Difurfurylbernsteinsäure*, $COOH\cdot CH(CH_2\cdot C_4H_3O)\cdot CH(CH_2C_4H_3O)\cdot COOH$, weiße Kryställchen aus h. W., F. 173°, übergeführt. — Werden je 1 Mol. Furol, Natriumsuccinat und Essigsäureanhydrid 24 Stunden auf 105—110° erhitzt und das Prod. der Rk. mit Wasserdampf von Furol und Essigsäure befreit, so erhält man *Difuralpropionsäure*, $C_4H_3O\cdot CH:CH\cdot C(COOH):CH\cdot C_4H_3O$, gelbe Blättchen aus Aceton, F. 195—197°, welche über ihr Calciumsalz gereinigt wird. Salze: $(C_{12}H_9O_4)_2Ba + 6H_2O$; $(C_{12}H_9O_4)_2Mg + 8H_2O$. Durch Natriumamalgam wird nur eine der beiden Doppelbindungen der Difuralpropionsäure angegriffen, so daß sich *α-Furfurylfurisocrotonsäure*, $C_4H_3O\cdot CH:CH\cdot CH(COOH)\cdot CH_2\cdot C_4H_3O$. Nädelchen aus Wasser, F. 66—67°, bildet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1626—32. [21/5.] Basel. Univ.-Lab.) FROMM.

G. Pellizzari und **C. Massa**, *Synthesen der Derivate des 1,3,4-Triazols.* Von Derivaten des s. 1,3,4-Triazols sind bisher nur das 1-Methyl- und 1-Äthyltriazol von M. FREUND und SCHWARZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2483; C. **97**. I. 57) dargestellt worden. Vff. haben nun auf analogem Wege, wie früher (Atti R. Accad. dei Lincei Roma **3**. II. 67; Gaz. chim. ital. **26**. II. 413; C. **94**. II. 780; **97**. I. 58) das

a. 1-Phenyltriazol, auch das s. *1-Phenyltriazol* erhalten können, und zwar einmal durch Einw. von Formylhydrazid auf Formanilid entsprechend der Gleichung:

$$NH_2 \cdot NH \cdot CHO + C_6H_5NH \cdot CHO = 2H_2O + C_2H_2N_2 \cdot NC_6H_5,$$

zweitens durch Einw. von Diformylhydrazid auf Formanilid:

$$NOC \cdot NH \cdot NH \cdot COH + C_6H_5NH \cdot CHO = H_2O + H \cdot CO_2H + C_2H_2N_2 \cdot NC_6H_5,$$

und schliefslich durch Einw. von Anilin auf Diformylhydrazid:

$$HOC \cdot NH \cdot NH \cdot COH + C_6H_5NH_2 = 2H_2O + C_2H_2N_2 \cdot NC_6H_5.$$

Auch kann man direkt Anilin (1 Mol.) auf Hydrazin (1 Mol.) und Ameisensäure (2 Mol.) wirken lassen, gemäfs der Gleichung:

$$C_6H_5NH_2 + N_2H_4 + 2HCO_2H = 4H_2O + C_2H_2N_2 \cdot NC_6H_5.$$

Experimenteller Teil. *s. 1-Phenyltriazol*, $C_8H_7N_3 = \begin{matrix} N{=}CH \\ | \\ N{=}CH \end{matrix}{>}NC_6H_5$. B. a. Beim fünfstündigen Erhitzen von 6 g Monoformylhydrazid und 12 g Formanilid im H_2SO_4-Bade bei 170°. b. Beim siebenstündigen Erhitzen von 11,5 g Diformylhydrazid und 14,3 g Formanilid auf 170° und c. weniger glatt aus äquimolekularen Mengen von Anilin und Diformylhydrazid. Zur Reinigung des Rohprod. behandelt man dasselbe einige Stunden mit Na_2CO_3-Lsg. am Rückfluſskühler, sättigt mit CO_2, dampft zur Trockene ein und nimmt den Rückstand mit sd. Bzl. auf. Aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle lange Nadeln, aus W. harte Prismen, F. 121°, sll. in W. und A., swl. in Ä., nicht unzersetzt destillierbar. Nach den physiologischen Unterss. von Paoletti zeigt das s. Phenyltriazol, im Gegensatz zu seinem Isomeren, dem a. 1-Phenyltriazol-1,2,4, strychninartige Wirkungen. Die tödliche Minimaldosis beträgt für das s. Phenyltriazol 0,06 g pro Kilogramm des Tieres, für sein Isomeres 0,2 g pro Kilogramm. — Salze des s. Phenyltriazols. Dasselbe giebt mit Kupfersulfat einen hellblauen, mit Quecksilberchlorid und Silbernitrat weifse Ndd. Platinsalz, $(C_8H_7N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$, aus Salzsäure gelbe Nadeln, die bei längerem Kochen in verd. wss. Lsg. in das Tetrachlorplatophenyltriazolsalz, $(C_8H_7N_3)_2PtCl_4$, unl. amorphes, gelbes Pulver, übergehen. — Pikrat, $C_8H_7N_3 \cdot C_6H_2O(NO_2)_3$, aus sd. A. dünne, gelbe Nadeln, F. 169°. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10**. I. 363—67. 5/5. Genua. Allgem. chem. Univ.-Lab.) Roth.

Guido Pellizzari und **Matteo Bruzzo**, *Monosubstituierte Derivate des 1,3,4-Triazols.* (Vergl. vorstehendes Referat.) *s.-1-p-Tolyltriazol*, $C_2H_2N_2 \cdot NC_7H_7 + 1^1/_2H_2O$. Bildung. a) Aus 5,5 g Monoformylhydrazid und 11 g Formyl-p-toluid durch Erhitzen im Schwefelsäurebade zunächst 1 Std. auf 150° und dann 2 Stdn. auf 200° (Ausbeute 73% der Theorie). b) Aus 10 g Diformylhydrazid und 12,1 g p-Toluidin durch Erhitzen zunächst auf 150° und dann auf 200° (Ausbeute 63% der Theorie) und c) aus 12,1 g Diformylhydrazid und 18,5 g Formyltoluid durch allmähliches Erhitzen zunächst auf 160° und dann auf 200° (Ausbeute 68% der Theorie). Das Rohprod. reinigt man durch etwa einstündiges Kochen mit verd. NaOH und Behandeln mit Wasserdampf. Aus sd. W. unter Zusatz von Tierkohle weifse Blättchen, $C_9H_9N_3 + 1^1/_2H_2O$, F. 83°, sll. in A. und Chlf., wl. in W. und Lg., ll. in Mineralsäuren und daraus durch Alkali fällbar. Verliert sein Krystallwasser im Exsikkator, um es an der Luft allmählich wieder vollständig aufzunehmen, und schm. wasserfrei bei 116°. — Salze. Chlorplatinat, $(C_9H_9N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$. B. Man fügt konz. $PtCl_4$-Lsg. zu der w. Lsg. der Base in konz. HCl. Orangegelbe Blättchen, die sich gegen 215 bis 220° zers. und beim Kochen in wss. Lsg. in das Salz $(C_9H_9N_3)_2PtCl_4$, amorphes, gelbes, unl. Pulver, übergehen. Pikrat $C_9H_9N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$. B. Beim Hinzufügen von Pikrinsäure zu der Lsg. der Base in w. W. Aus A. dünne, gelbe, glänzende

Nadeln, F. 172°. — *s.-o-Tolyltriazol*, $C_2H_2N_3 \cdot NC_7H_7$. B. In analoger Weise, wie die p-Verb., aus a) 5,3 g Monoformylhydrazid und 12 g Formyl-o-toluid, b) aus 5 g Diformylhydrazid und 6,05 g o-Toluidin und c) aus 10 g Diformylhydrazid und 15,3 g Formyltoluid. (Ausbeuten 71,51, bezw. 66 % der Theorie.) Zur Reinigung des Rohprod. kocht man mehrere Stunden mit NaOH, sättigt mit CO_2, verdampft zur Trockene und extrahiert mit Bzl. Aus W. unter Zusatz von Tierkohle Prismen, F. 104°, sll. in A. und in Chlf. Das Chlorplatindoppelsalz verwandelt sich, auch in der Kälte und bei Ggw. von konz. HCl, z. T. in das Tetrachlorplatotolyltriazolsalz, $(C_9H_9N_3)_2PtCl_4$, gelbes, unl. Pulver, das man auch auf Zusatz von $PtCl_4$ zu einer sd., wss. Lsg. der Base erhält. Pikrat $C_9H_9N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$. B. Aus einer wss. Lsg. der Base mittels Pikrinsäure. Dünne Nadeln, F. 174°. — *s.-1-α-Naphtyltriazol*, $C_2H_2N_3 \cdot NC_{10}H_7$. B. a) Aus 3,7 g Monoformylhydrazid und 10,5 g Formyl-α-naphtylamin, b) aus 8 g Diformylhydrazid und 13 g α-Naphtylamin und c) aus 5 g Diformylhydrazid und 9,7 g Formyl-α-naphtylamin. (Ausbeute 63,48, bezw. 54 % der Theorie.) Zur Reinigung der Rohprod. kocht man zunächst mit verd. HCl, dann mit NaOH, extrahiert mit Bzl. und reinigt mittels des Pikrats. Aus Bzl. weiße Krystalle, F. 120°, sll. in Bzl., A. und Chlf., swl. in W. und Lg. Das n. Platinsalz verwandelt sich z. T. in das Tetrachlorplatosalz, $(C_{12}H_9N_3)_2PtCl_4$, hellgelbes, unl. Pulver, das auch beim Kochen der salzsauren Lsg. der Base mit $PtCl_4$ entsteht. Pikrat $C_{12}H_9N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$. B. Auf Zusatz von Pikrinsäure zu der salzsauren Lsg. des Rohprod. Aus A. Krystalle, F. 164°. — *s.-1-β-Naphtyltriazol*, $C_2H_2N_3 \cdot NC_{10}H_7$. B. a) Aus 4 g Monoformylhydrazid und 13,5 g Formyl-β-naphtylamin, b) aus 8 g Diformylhydrazid und 13 g β-Naphtylamin und c) aus 10 g Diformylhydrazid und 19 g Formylnaphtylamin. Zur Reinigung des Rohprod. kocht man mit verd. H_2SO_4, filtriert, versetzt mit NaOH und krystallisiert aus Bzl. Sehr feine Krystalle, F. 160°, sll. in A., swl. in W. und Ä., ll. in SS., aus diesen Lsgg. durch Alkali fällbar. Das n-Platinsalz verwandelt sich z. T. in das Tetrachlorplatosalz, $(C_{12}H_9N_3)_2PtCl_4$, amorphes, gelbes Pulver. Pikrat $C_{12}H_9N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$. B. Auf Zusatz von Pikrinsäure zu der salzsauren Lsg. der Base. Aus A. sehr kleine Nadeln, F. 205°. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10**. I. 414—20. 19/5. Genua. Allgem. chem. Univ.-Inst.)

ROTH.

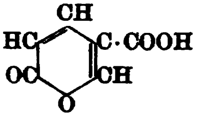
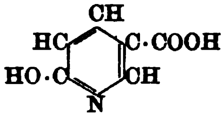
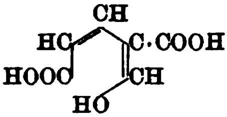
G. Young und **W. H. Oates**, *Beitrag zur Chemie der Triazole. 1-Methyl-5-hydroxytriazole.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc.; s. C. **1901**. I. 1169.) *Benzal-2-methylsemicarbazon*, $C_9H_{11}ON_3$, weiße Nadeln, ll. in h. W. und A. Durch konz. HCl wird es gespalten unter B. von Benzaldehyd. *3-Phenyl-1-methylhydroxytriazol*, $C_9H_9ON_3$, entsteht bei der Oxydation von Benzalmethylsemicarbazon durch alkoh. $FeCl_3$-Lsg. Ll. in W. und A. Acetylderivat, $C_{11}H_{11}O_2N_3$. Dasselbe Hydroxytriazol entsteht auch durch Oxydation einer Mischung von Benzaldehyd und Brüning's Methylsemicarbazid mittels $FeCl_3$ in alkoh. Lsg. — *3-Phenyltriazol*,

$C_8H_7N_3 = $ $\begin{matrix} NH\cdot N \\ C_6H_5\cdot C{=\!=}N \end{matrix}\!\!>CH$, entsteht aus dem Hydroxytriazol durch Phosphorpentasulfid. Chloroplatinat, $(C_8H_7N_3)_2H_2PtCl_6$, orangefarbene Nadeln. Eine Lsg. des Phenyltriazols in verd. HCl giebt mit KCNO eine weiße Fällung vom F. 146—147°, aus Bzl. + Lg. umkrystallisiert. — *Cinnamal-2-methylsemicarbazon*, $C_{11}H_{13}ON_3$ = $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : N \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$, weiße Nadeln, unl. in k. W., ll. in A. —

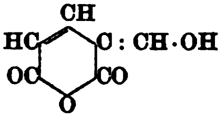
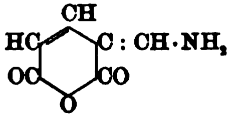
3-Styrenyl-1-methylhydroxytriazol, $C_{11}H_{11}ON_3 = $ $\begin{matrix} N\cdot N(CH_3) \\ C_6H_5\cdot C_2H_2\cdot C{=\!=\!=}N \end{matrix}\!\!>COH$, aus dem Semicarbazon durch Eisenchlorid in alkoh. Lsg. Acetylderivat, $C_{13}H_{13}O_2N_3$, ll. in A., Ä., Bzl. — *m-Nitrobenzal-2-methylsemicarbazon*, $C_9H_{10}O_3N_4$ = $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$, gelbe Nadeln. — *3-m-Nitrophenyl-1-methylhydroxytriazol*,

$C_9H_9O_3N_4 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C = N \cdot N(CH_3) — N \gt COH$, aus dem Semicarbazon durch $FeCl_3$. Es löst sich in verd. NH_3 mit gelber, in NaOH mit roter Farbe. — *2-Phenyl-1-methylmerkaptotriazol*, $C_9H_9N_3S = C_6H_5 \cdot C(=N—N) \cdot N(CH_3) \gt SH$, entsteht aus Benzoylmethylthiosemicarbazid durch Erhitzen. (J. Chem. Soc. London **79**. 659—68. 3/6.) Fahrenh.

H. v. Pechmann, *Über Isocumalinsäure.* Löst man *Cumalinsäureester* (I.) in Ammoniak und kocht mit Natronlauge, so entsteht Oxynikotinsäure (II.); läfst man den Ester, oder auch Cumalinsäurechlorid, dagegen einige Zeit mit Ammoniak stehen, so bildet sich eine mit II. isomere Verb. $C_6H_5O_3N$ (seidenglänzende, rotstichige Nadeln; F. 230—234°), welche beim Kochen mit Pottasche Ammoniak abspaltet (also keinen Pyridinring enthalten kann) und zur *Isocumalinsäure*, $C_6H_4O_4$, verseift wird. Nadeln, die sich leicht rot oder violett färben; F. 170—180° unter Zers.; wird von Methylalkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur verestert. — Die Umwandlung

I.  II.  III. 

der Cumalinsäure über das Amid in die Isocumalinsäure dürfte darauf beruhen, dafs zunächst die S. I. unter Wasseraufnahme in Formylglutakonsäure (III., tautomere Form) übergeht; aus dieser Verb. kann nun in verschiedener Weise 1 Mol. H_2O wieder abgespalten werden. Am wahrscheinlichsten ist es, dafs sich diese Rk. zwischen den beiden Carboxylgruppen vollzieht; alsdann wäre die „Isocumalinsäure" als *Oxymethylenglutakonsäureanhydrid* (IV.) aufzufassen. Da dieser Körper mit Ammoniak

IV.  V. 

fast augenblicklich die Verb. $C_6H_5O_3N$ zurückliefert, welche in k. Soda unl. ist, so wird man letztere als „*Isocumalinsäureamid*" oder *Aminomethylenglutakonsäureanhydrid* (V.) ansprechen dürfen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1406—8. 8/6. [15/5.] Chem. Lab. der Univ. Tübingen.) Stelzner.

A. Tschitschibabin, *Über die Einwirkung von Benzylchlorid und Benzyljodid auf Pyridin.* Erhitzt man Benzyljodid oder Benzylchlorid mit Pyridin in zugeschm. Röhren bei 250—270°, so erhält man nach der Zers. des Reaktionsprod. mit Alkali aufser anderen Prodd. ein Gemisch von α- u. γ-Benzylpyridin in einer Ausbeute von 40% der Theorie. In dem Reaktionsprod. mit Benzylchlorid herrscht das α-, in dem Reaktionsprod. mit Benzyljodid das γ-Benzylpyridin vor. Zu den Verss. verwendet man einen Überschufs von Pyridin, und zwar am besten auf 30 g Benzyljodid oder 16 g Benzylchlorid 12 g Pyridin. Bei der Oxydation des Gemisches der Benzylpyridine mit $KMnO_4$ in neutraler Lsg. erhält man Benzoësäure, in saurer Lsg. α- u. γ-Pyridincarbonsäure. Die beiden isomeren Benzylpyridine werden getrennt durch fraktionierte Fällung der alkoh. Lsg. mit einer alkoh. Lsg. von Pikrinsäure. Die das α-Benzylpyridin enthaltenden Proben werden aus Aceton u. darauf aus A. umkrystallisiert, die das γ-Benzylpyridin enthaltenden aus Bzl.

Das *α-Benzylpyridin*, $C_{12}H_{11}N$, ist eine Fl. vom Kp_{743}. 276°; $D^0{}_0$. 1,0670; $D^{20}{}_0$. 1,0536; unl. in W., all. in A. und Ä.; sie hat einen citronenähnlichen, nicht

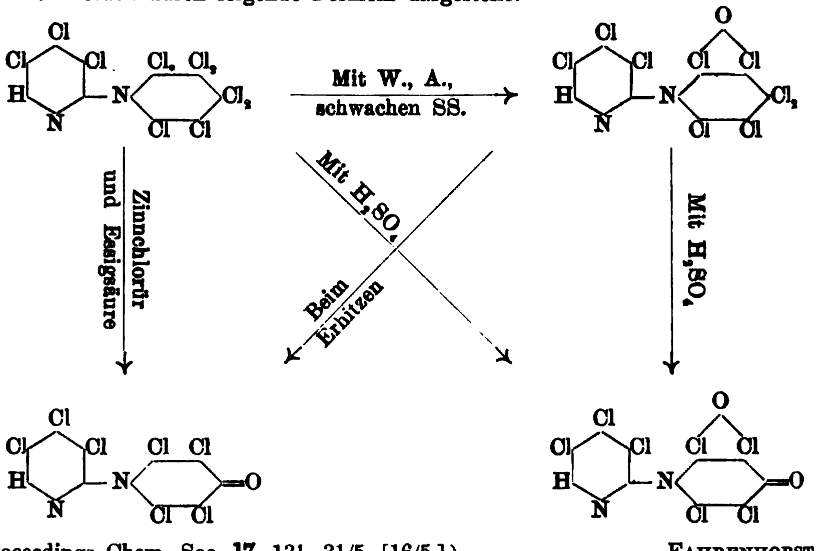
unangenehmen Geruch. Die Salze der Base werden durch W. zers. und krystallisieren schwierig. Das Chloroplatinat, $(C_{12}H_{11}N\cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein gelbes, in h. W. l., in k. W. wl. Pulver vom F. 183°. — Das Pikrat, $C_{12}H_{11}N\cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet glänzende, gelbe Krystalle (aus h. A.) vom F. 140°; es ist in h. Aceton, h. A., h. Essigester, h. Bzl. u. Chlf. ll., wl. in k. A., Bzl. u. Essigester.

Das *γ-Benzylpyridin*, $C_{12}H_{11}N$, ist eine Fl. vom Kp_{742}. 287°; D^0_0. 1,0756; D^{20}_0. 1,0614. Es ist in seinen Eigenschaften dem α-Benzylpyridin ähnlich. — $(C_{12}H_{11}N\cdot HCl)_2PtCl_4$; goldgelbe Blättchen vom F. 207°; weniger in h. W. l. als die gleiche Verb. des α-Benzylpyridins. — Das Pikrat bildet Nädelchen vom F. 136 bis 138°. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 249—58. 13/5. Moskau. Lab. des landwirtschaftl. Inst.) Lutz.

W. I. Sell und **F. W. Dootson**, *Die Chlorderivate des Pyridins. Teil VII. Einige Kondensationsprodukte.* Vff. beschreiben eine Reihe von Experimenten, welche die Bestimmung der Orientierung der Verb. $C_{10}HCl_{11}N_2$, erhalten durch Einw. von Chlor auf Pyridinhydrochlorid (J. Chem. Soc. London **75**. 980; C. **99**. II. 1055), zum Zweck haben. Die Substanz stellt das Hauptprod. der Chlorierung dar; sie läfst sich unverändert aus Chlf. und Aceton krystallisieren, zersetzt sich aber, wenn das Lösungsmittel eine Hydroxylgruppe enthält. Mit Benzoësäure u. anderen SS. liefert sie in theoretischer Ausbeute das entsprechende Säurechlorid nach der Gleichung:

$$C_{10}HCl_{11}N_2 + C_6H_5\cdot COOH = C_6H_5\cdot COCl + C_{10}HCl_9N_2O + HCl.$$

Die Beziehungen zwischen der Mutterverb. u. einigen ihrer früher beschriebenen Derivate werden durch folgende Formeln dargestellt:



(Proceedings Chem. Soc. **17**. 131. 31/5. [16/5.].) Fahrenhorst.

J. Gadamer, *Die Beziehungen des Hyoscyamins zu Atropin und des Scopolamins zu i-Scopolamin.* — Die Arbeit schliefst sich an frühere Veröffentlichungen (Arch. der Pharm. **236**. 382; C. **98**. II. 664; Liebig's Ann. **310**. 352; C. **1900**. I. 868) und an Unterss. anderer Forscher (Will und Bredig, Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2777; C. **88**. 1365. — Hesse, Liebig's Ann. **303**. 75; C. **99**. II. 992. — Willstätter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1534; C. **98**. II. 354) an, welche, soweit deren Ergebnisse mit Vf. Beobachtungen im Zusammenhang stehen, besprochen werden.

Bekanntlich wird Hyoscyamin durch Alkalien in das inaktive Atropin (= i-Tropasäure-i-tropinester) übergeführt, wobei als Nebenrk. hydrolytische Spaltung beider Alkaloide zu i-Tropin und Tropasäure auftritt. Einen weiteren Beweis für die Inaktivität des bei dieser Inversion entstehenden Atropins erblickt Vf. in der von ihm gefundenen Thatsache, dafs Hyoscyamin allein schon mit W. bei gewöhnlicher Temperatur in l-Tropasäure und inaktives Tropin hydrolytisch gespalten wird. Da hiernach Tropin als inaktiv im Hyoscyamin vorhanden sein mufs, so kann bei der Inversion des letzteren zu Atropin nur die Tropasäure in Frage kommen. Hiermit stehen allerdings die von Ladenburg dargestellten d- und l-Atropine im Widerspruch. Diese Inversion kann als „Racemisierung" aufgefafst werden, indem die Racemnatur der aus Atropin dargestellten inaktiven Tropasäure von Schlossberg (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1086; C. **1900**. I. 1069) nachgewiesen ist. — Unter dem Einflufs von Basen wird also Hyoscyamin racemisiert (inaktiviert), aber auch teilweise in i-Tropin und l-Tropasäure gespalten. Hierbei ist das Lösungsmittel von Bedeutung; in wässeriger Lsg. findet hauptsächlich hydrolytische Spaltung, in alkoholischer Lsg. Inaktivierung statt. Die schon mit W. allein sich vollziehende Spaltung wird durch die Ggw. einer stärkeren Base, z. B. Tropin (in wss. oder verd. alkoh. Lsg.), beschleunigt; gleichzeitig tritt aber dann auch Racemisierung zu Atropin und hydrolytische Spaltung desselben auf, infolgedessen die gewonnene l-Tropasäure erheblich schwächer links dreht. — In alkoh. Lsg. wird Hyoscyamin schon von selbst langsam, fast ohne hydrolytische Spaltung, zu Atropin invertiert, was durch Tropinzusatz beschleunigt wird. Die geeignetste Temperatur für die Racemisierung ist 5°; höhere Temperatur (15°) beschleunigt zwar, begünstigt aber auch die Spaltung.

In ganz ähnlicher Weise, wie Hyoscyamin verhält sich auch Skopolamin (= l-Tropasäureskopolinester), welches durch Inversion in i-Skopolamin übergeht und hydrolytisch in Tropasäure und Skopolin gespalten wird. In absolut alkoh. Lsg. hingegen bleibt Skopolamin, auch in Ggw. von Skopolin, unverändert (Racemisierung erfolgt erst durch Tropinzusatz).

Diese Vorgänge erklären zum Teil, warum in jungen Belladonnawurzeln nur Hyoscyamin, in älteren daneben auch Atropin enthalten ist, warum die Wurzel von Scopolia atropoides normal drehendes und inaktives Skopolamin, die Samen von Hyoscyamus niger nur aktives Skopolamin enthalten. Die in den Solanaceen vorkommenden Basen sind anfangs optisch aktiv und werden im Laufe der Zeit durch „Autoracemisierung" zum Teil inaktiv.

Autohydrolyse: Hyoscyamin und Atropin sind in k. W. wl., mehr in h. W., ohne dafs sich beim Erkalten Base wieder ausscheidet. Letzteres kommt daher, dafs die h. bereiteten Lsgg. im wesentlichen tropasaures Tropin enthalten. Schon beim Umkrystallisieren der Basen aus verd. A. findet diese Spaltung statt. Für die Gewinnung von Atropin aus Hyoscyamin (u. auch von i-Skopolamin aus l-Skopolamin) sind demnach zur Erzielung einer guten Ausbeute Vorsichtsmafsregeln nötig. Vf. empfiehlt folgende Vorschrift: Man läfst eine mit NaOH (0,03 g) versetzte Lsg. der betreffenden Base (1 g) in absolutem A. (15 g) bis zur Inaktivität bei 5° stehen (ca. 24 Stdn.), leitet dann CO_2 ein, engt die Alkaloidlsg. nach Absaugen des Carbonats schnell im Vakuum ein und scheidet die inaktive Base durch W. ab. Längere Berührung des Alkaloids mit verd. A. ist möglichst zu vermeiden.

Experimenteller Teil. Als Ausgangsmaterial diente ein sehr reines, aus Hyoscyamus muticus dargestelltes Hyoscyamin, welches infolge einjährigen Stehens in offenen Schalen zu ca. 50% in Atropin umgewandelt worden war; ferner ein sehr reines Hyoscyamin Merck. Das Drehungsvermögen des Hyoscyamins dürfte über −27° liegen. Vf. beschreibt die Verss., welche zur Feststellung obiger Thatsachen geführt haben. Die Inversion des Hyoscyamins zu Atropin durch Alkalien (oder Basen) liefs sich polarimetrisch verfolgen, und die gleichzeitig auftretende hydrolytische

Spaltung durch Titration des verbrauchten NaOH mit $^1/_{100}$ n.-H_2SO_4 (Jodeosin als Indikator) bestimmen. (Fortsetzung folgt). (Arch. der Pharm. **239**. 294—320. 25/5. [1/4.] Marburg. Pharm. chem. Univ.-Inst.) v. SODEN.

H. G. Madan, *Über die kolloidale Form des Piperins mit besonderer Berücksichtigung ihrer optischen Brechung und Dipersion.* Vf. prüfte die Bedingungen, unter welchen krystallisiertes Piperin in seine kolloidale Form übergeht. Erhitzt man Piperin auf seinen Schmelzpunkt 135°, so bildet es beim Abkühlen eine harzartige M., welche von selbst im Lauf einiger Monate, schnell und vollständig aber beim Erhitzen auf 100° in die krystallisierte Form sich zurück verwandelt. Erhitzt man aber Piperin eine Stunde auf 180°, so erhält man ein kolloidales Prod., welches weder durch Erhitzen, noch durch jahrelanges Stehen die krystallinische Form zurückbildet.

Vff. haben die Brechungsindizes des kolloidalen Piperins für einige der wichtigsten Spektrallinien bestimmt. Die Refraktion ist sehr hoch (μ_D = 1,684), und die Dispersion so bedeutend, daſs das sichtbare Spektrum fast viermal so lang ist als das durch ein Flintglasprisma vom gleichem Brechungswinkel hervorgebrachte. Der Koeffizient der Dispersion ist 0,142, während er bei CS_2 nur 0,057 ist. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 127. 3/6. [31/5.].) FAHRENHORST.

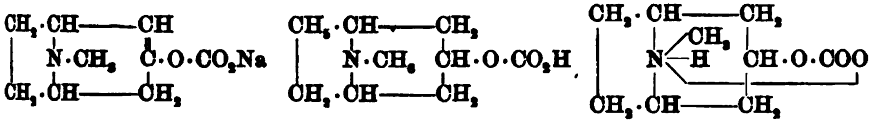
H. Linke, *Über das Verhalten der mit Formaldehyd versetzten Schwefelsäure zu einigen organischen Körpern, speziell zu den Alkaloiden.* Vf. brachte je 5 Tropfen des MARQUIS'schen Reagens, einer Mischung aus 2 Tropfen käuflichen Formalins mit 3 ccm H_2SO_4, auf einem Uhrgläschen mit der zu prüfenden Substanz zusammen und beobachtete die bei gewöhnlicher Temperatur und bei 100° entstehende Färbung. — Cocain, Pilocarpin, Cantharidin, Eserin, Coffeïn: weder k. noch w. eine Rk. Colchicin: goldiggelbe, nach einiger Zeit verschwindende Färbung, die auch mit reiner H_2SO_4 auftritt. Hydrastinin: grünlichgelbe Färbung, im übrigen wie Colchicin. Strychnin: k.: keine Rk., w.: vorübergehend grünbraun. Atropin: k.: bräunlich, w.: schmutzig grünlichgraubraun. Homatropin: k.: keine Rk., w.: braun. Scopolamin: k.: eine vorübergehende, ins Orange spielende, goldgelbe, w.: eine braunschwarze Färbung. Veratin: k.: gelbbraun, w.: rötlichbraun. Digitalin (älteres Präparat von BOEHRINGER & SÖHNE): k.: ziegel- bis weinrot, w.: dunkelweinrot; ein anderes, von MANNICH untersuchtes Präparat färbte sich in der Kälte orange, in der Wärme bräunlich. Morphin: k.: zuerst pfirsichrot, dann violett, w.: grauschwarz; schöne und scharfe Rk. Apomorphin: k.: zuerst violett, dann über rostrot in tintig schwarzblau, w.: grünlichschwarz. Codeïn: k.: veilchenblau, w.: braunschwarz; prachtvolle, sehr scharfe Rk. Tinctura opii spl.: schön bordeauxrot. Heroin: wie Morphin. Salicylsäure und deren Verbb.: k.: rosa, bis ins lebhaft Rosenrote fortschreitende, beständige Färbung, w.: sofort purpurrot. Resorcin: k. und w.: zuerst gelb, dann rötlich, schlieſslich orangerot. Phloroglucin: direkt rot. Kreosot: dunkelblut-, später schwarzrot. Benzoësäure: keine Rk. Zimmtsäure: k.: rötlichbraun, w.: dunkelbraun. Naphtalin: w.: stahlgraublaues Häutchen. Naphtol: k.: gelb, dann schmutziggrün. Aceton: k.: reinbraun. Thymol: k.: gelblich, w.: rosa. Benzol: braune Ausscheidung; sehr empfindliche Rk. Toluol: dunkelbraune Ausscheidung; der Toluoldampf ruft bereits die B. eines samtartigen, kirschrot-fleischfarbenen Häutchens hervor. Xylol: k.: orangerote Ausscheidung. Benzin, Ph. G. IV: keine Rk.; durch das MARQUIS'sche Reagens läſst sich noch weniger als $^1/_{10}$% Handelsbenzol im offizinellen Petroleumbenzin nachweisen. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **11**. 258—62. [2/5.*] Berlin.) DÜSTERBEHN.

Richard Willstätter u. **Adolf Bode**, *Überführung von Tropinon in r-Cocaïn.* Nachdem vor Kurzem WILLSTÄTTER und IGLAUER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**.

1170; C. **1900**. I. 1164) die Umwandlung von Cocaïn in Atropin durch Oxydation des Ecgonins zu Tropinon u. Reduktion des Ketons zum Tropin verwirklicht haben, ist den Vff. nunmehr auch der umgekehrte Prozefs, der Aufbau eines *inaktiven Cocaïns* aus dem Tropin gelungen.

Tropinnatrium (Willstätter und Bode, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 411; C. **1900**. I. 556) nimmt bei der Einw. von trockener CO_2 auf die Suspension des Salzes in Ä. ein Mol. CO_2 auf (vorteilhaft läfst man Na in Drahtform und CO_2 zugleich auf das Keton einwirken). Reduziert man nun das abgeschiedene rohe *tropinoncarbonsaure Natrium* (I.) mit NaHg in kalt gehaltener, schwach salzsaurer Lsg., so läfst sich das Reduktionsprod. durch fraktionierte Krystallisation der Chlorhydrate aus alkoh. Lsg. in das ll. Salz des Ecgonins u. das wl. eines Isomeren (Hauptprod.) trennen, welches die CO_2H-Gruppe nicht an ein C-Atom, sondern an den Sauerstoff des ψ-Tropins gebunden enthält. Diese *ψ-Tropin-o-carbonsäure*, $C_9H_{15}O_3N + 3H_2O$, II. oder III. — glasglänzende, sechsseitige, monokline Tafeln, F. (wasserfrei) 201 bis

I. II. III.



202° (Zers.). Chlorhydrat, $C_9H_{15}O_3N \cdot HCl$, monosymmetrische Tafeln (aus A.), F. (wasserfrei) 239° (Zers.). Goldsalz, Nadeln, F. 174—175° — gleicht in ihrem Habitus und vielen Eigenschaften dem Ecgonin, sie unterscheidet sich aber von diesem sowie dem α-Ecgonin dadurch, dafs sie sich nicht esterifizieren läfst; ihre beträchtliche Beständigkeit ist wohl durch die betaïnartige Bindung der Amido- und Carboxylgruppe zu erklären.

Worauf die B. des als Nebenprod. bei der Reduktion des tropinoncarbonsauren Natriums auftretenden inaktiven Ecgonins — es handelt sich wahrscheinlich um die racemische Modifikation des d-Ecgonins — zurückzuführen ist, ob darauf, dafs das Tropinonnatrium als Ketosalz reagiert u. so die B. einer β-Ketosäure veranlafst hat, oder aber auf einen Vorgang, der demjenigen bei der B. der Camphocarbonsäure ähnlich ist, oder schliefslich auf teilweise Umlagerung der O-Carbonsäure in die C-Carbonsäure unter dem Einflusse von Alkali, das ist noch nicht entschieden.

r-Ecgonin, $C_9H_{15}O_3N$, luftbeständige, rhombenförmige Krystalle (aus A.), F. 251° (Zers.). Chlorhydrat, feine Nadeln, $^1/_2$ Mol. H_2O enthaltend; F. 149° (Aufschäumen). Aurat, spiefsige Nadeln, F. 213° (zers.). *Methylester*, Nadeln (aus Essigester), F. 125°; Jodmethylat, Nadeln, F. 182°. Die Konstitution des synthetischen Ecgonins ergiebt sich aus dem Verhalten dieses Esterjodmethylats, das bei der Einw. von Alkalien dieselbe Cykloheptatriëncarbonsäure vom F. 55° liefert, wie die bekannten Esterjodmethylate (Einhorn u. Friedländer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1490). — *r-Cocaïn*, sechsseitige Blättchen (aus Lg.); F. 80°. Giebt ein wl. Nitrat. Chlorhydrat, rautenförmige und sechseckige Täfelchen (aus A.), F. 194° (Zers.). Das synthetische Präparat wirkt auf die Zunge wie natürliches Cocaïn. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1457—61. 8/6. München. Chem. Lab. der Kgl. Akad. d. Wiss.) Helle.

W. Feuerstein u. M. Heimann, *Synthese des Acetopiperons*. Das von Jobst und Hesse (Liebig's Ann. **199**. 35) aus der Kalischmelze des Paracotoins isolierte „*Paracumarhydrin*", $C_9H_8O_3$, erhielten Ciamician u. Silber (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2989; C. **92**. I. 89) durch Oxydation von Protocoteïn mit $KMnO_4$ u. erkannten es als *Acetopiperon (Acetobrenzcatechinmethylenäther)* (I.). Die Synthese dieser Verb.

I. $CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$ II. $CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot COOH$

gelang wie folgt: Piperonylakrylsäure (II.) gab mit Brom das Dibromid (III.); dieses liefs sich mit Sodalsg. in Methylendioxybromstyrol (IV.) überführen, aus welchem nach dem Verfahren von NEF (LIEBIG's Ann. **308**. 268; C. **99**. II. 939) Piperonylacetylen (V.) erhältlich war; das Ag-Salz des letzteren ging dann beim Erwärmen

III. $CH_2<^O_O>C_6H_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COOH$ IV. $CH_2<^O_O>C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot Br$

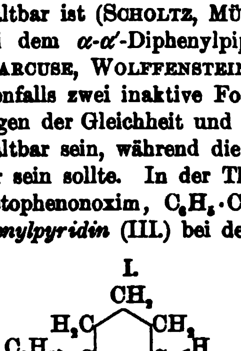
mit A. u. wenig Salzsäure in Acetopiperon (I.) über. — Die *Piperonylakrylsäure* (II.; F. 239°; vgl. LORENZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 757; PERKIN, J. Chem. Soc. London **59**. 153) wandelt sich durch sechsstündiges Kochen mit der zehnfachen Menge 4%ig.

V. $CH_2<^O_O>C_6H_3 \cdot C:CH$ VI. $CH_2<^O_O>C_6H_3 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$

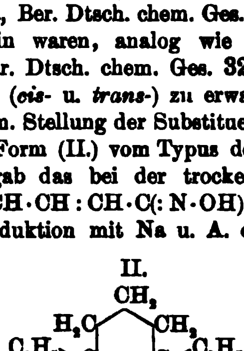
alkoh. Salzsäure in ihre Ester um. — *Methylester*, $C_{11}H_{10}O_4$. Tafeln aus verd. Methylalkohol; F. 68—69°. — *Äthylester*, $C_{12}H_{12}O_4$. Nadeln; F. 67—68°; ll. aufser in W. — *Piperonylakrylsäuredibromid* (III.), durch Einw. von Brom auf die in Chlf. suspendierte S. glatt erhältlich; Krystallkörner aus Chlf.; F. 143—144° unter Gasentw. — *Methylendioxybromstyrol* (IV.), durch $^1/_2$stündiges Erwärmen von 7 g Dibromid mit einer Lsg. von 5 g calcinierter Soda in 20 ccm W. dargestellt; Nädelchen aus verd. Methylalkohol; F. 59°; ll. in A., Ä.; flüchtig mit Wasserdampf; riecht anisartig; Lsg. in konz. Schwefelsäure violettrot. — *Piperonylacetylen* (V.) bildet sich, wenn man 1 Mol.-Gew. Methylendioxybromstyrol mit 3 Mol.-Gew. Stangenkali unter Zusatz von wenig A. 10 Stunden auf 125—130° erwärmt. — Ag-Salz, $C_9H_5O_2Ag$. Gelber, voluminöser Nd.; gab durch kurzes Erwärmen mit wenig A. *Acetopiperon* (I.). Angenehm riechende Blättchen aus verd. A.; F. 87—88°; wl. in W.; sll. in A. — Phenylhydrazon, $C_{15}H_{19}O_2N_2$. Gelbe, leicht zers. Blättchen aus A.; F. 113°. — *2-Oxybenzalacetopiperon* (VI.) bildet sich, wenn man eine Lsg. von 1,5 g Acetopiperon und 1,3 g Salicylaldehyd in 15 g A. mit 1,2 g 50%ig. Natronlauge versetzt und nach 24 Stdn. den ausgeschiedenen, orangefarbenen Krystallbrei des Na-Salzes mit Salzsäure zerlegt; gelbe Nadeln aus A.; F. 162—163°; Lsg. in konz. Schwefelsäure orangerot. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1468—72. 8/6. [2/5.] Chemieschule Mülhausen i. E.) STELZNER.

M. Scholtz, *Über stereoisomere α-α'-Diphenylpiperidine.* Das durch Reduktion von α-Methyl-α'-phenylpyridin gewonnene α-Methyl-α'-phenylpiperidin besteht aus zwei inaktiven Stereoisomeren, von denen jedes in zwei optisch-aktive Komponenten spaltbar ist (SCHOLTZ, MÜLLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2842; C. **1900**. II. 1117). Bei dem α-α'-Diphenylpiperidin waren, analog wie beim α-α'-Dimethylpiperidin (MARCUSE, WOLFFENSTEIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2525; C. **99**. II. 776), zwar ebenfalls zwei inaktive Formen (*cis-* u. *trans-*) zu erwarten; von diesen sollte aber, wegen der Gleichheit und symm. Stellung der Substituenten, nur die *trans*-Form (I.) spaltbar sein, während die *cis*-Form (II.) vom Typus der Mesoorcinsäure nicht spaltbar sein sollte. In der That gab das bei der trockenen Dest. von Cinnamylidenacetophenonoxim, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$, entstehende *α-α'-Diphenylpyridin* (III.) bei der Reduktion mit Na u. A. ein fl. α-α'-Diphenylpiperidin,

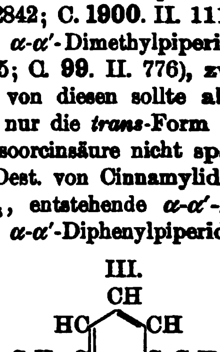
I.



II.



III.

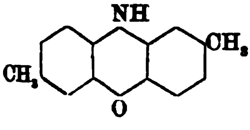


das sich mittels des Chlorhydrats in zwei stereoisomere Basen, eine feste u. eine fl., zerlegen liefs. Die Frage, welche von diesen der *cis-* oder *trans*-Form entspricht,

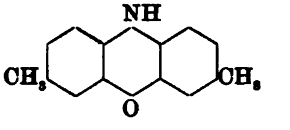
mufs jedoch zur Zeit noch offen bleiben, da aus der festen Base zwar ein gut krystallisierendes *d*-Tartrat und *d*-Camphersulfonat erhältlich waren, die aus diesen Salzen regenerierte Base sich jedoch als inaktiv erwies, und auch das fl. Iso-α-α'-diphenylpiperidin nicht spaltbar war. Möglicherweise liegen jedoch im weinsauren u. camphersulfosauren α-α'-Diphenylpiperidin partiell razemische Verbb., bezw. Gemische von d-weinsaurer oder camphersulfosaurer *d*- u. *l*-Base vor. — *Trennung der beiden α-α'-Diphenylpiperidine.* Die nach beendeter Einw. von Na und A. auf α-α'-Diphenylpyridin gewonnene Lsg. wird mit konz. Salzsäure versetzt, vom Kochsalz abfiltriert und eingedampft. Durch fraktioniertes Krystallisieren des Rückstandes aus W. erhält man schliefslich zwei Chlorhydrate vom F. 316° u. 218°. Das erstere, weniger l. Salz giebt bei der Zerlegung mit Kali das feste α-α'-Diphenylpiperidin, das letztere Salz dagegen das fl. Iso-α-α'-diphenylpiperidin. — *α-α'-Diphenylpiperidin.* Durchsichtige, nach Geipel asymmetrische Krystalle; F. 71°; Kp_{18}. 206—207°; Kp_{760}. 367 bis 368° (korr.) unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes; sll. in Ä.; wl. in A. — Chlorhydrat; F. 316°; in A. viel leichter l. als in W.; 100 g der bei 25° gesättigten wss. Lsg. enthalten 0,85 g Salz. — Bromhydrat. Nadeln aus W.; F. 295°; die wss. Lsg. enthält bei 25° 0,9 °/₀ Salz. — Jodhydrat. Prismen aus W.; F. 248°; die wss. Lsg. enthält bei 25° nur 0,12°/₀ des Salzes. — Sulfat, $C_{17}H_{19}N\cdot H_2SO_4$. Tafeln aus Wasser; F. 255°; die wss. Lsg. enthält bei 25° 6,31°/₀ Salz. — Pikrat, $C_{17}H_{19}N\cdot C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus A., F. 212°; ll. in W., A. — Bitartrat, $C_{17}H_{19}N\cdot C_4H_6O_6$. Nadeln aus A. und Ä.; F. 205°; sll. in W., A. — *d*-Camphersulfonat, $C_{27}H_{35}O_4NS$. Glänzende Tafeln aus W.; F. 114°. — Benzoylverb., $(C_6H_5)_2C_5H_8N\cdot CO\cdot C_6H_5$. Sternförmig gruppierte Prismen aus A. und W.; F. 137°; sll. in A., Ä. — Durch kurzes Kochen mit o-Xylylenbromid in Chlf. liefert die Base das *o-Xylylen-α-α'-diphenylpiperidoniumbromid*, $C_6H_4{<}{CH_2 \atop CH_2}{>}\underset{Br}{N}{<}{CH(C_6H_5)\cdot CH_2 \atop CH(C_6H_5)\cdot CH_2}{>}CH_2$; glänzende Nadeln aus A.; F. 190°. — *Iso-α-α'-diphenylpiperidin*, $C_{17}H_{19}N$. Ziemlich dickfl. Öl; Kp_{18}. 204—205°; D_4^{20}. 1,0659°. — Chlorhydrat. Nadeln aus W.; F. 218°; 100 g der bei 25° gesättigten wss. Lsg. enthalten 3,02 g Salz. — Bromhydrat. Tafeln aus W.; F. 258°; die wss. Lsg. enthält bei 25° 1°/₀ des Salzes. — Jodhydrat. Tafeln aus W.; F. 257°; die wss. Lsg. enthält bei 25° 0,75°/₀ des Salzes. — Sulfat, $C_{17}H_{19}N\cdot H_2SO_4$. Glänzende Blättchen aus A.; F. 192°; sll. in W. — Pikrat, Bitartrat und Camphersulfonat sind ölig. — Benzoylverb., $C_{24}H_{23}ON$. Rhombische Tafeln aus A.; F. 115°; ll. in A., Ä. — *o-Xylyleniso-α-α'-diphenylpiperidoniumbromid*, $C_{25}H_{26}NBr$. Nadeln aus A.; F. 135°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1616—23. 8/6. [22/5.] Chem. Inst. d. Univ. Breslau.) Stelzner.

F. Kehrmann, *Über Azoxoniumverbindungen.* Aus *Homobrenzkatechin;* $(CH_3)^4\cdot C_6H_3(OH)_2^{1,2}$, und *o-Amino-m-kresol*, $(CH_3)^4C_6H_3(NH_2)^1(OH)^2$, erhält man bei 250 bis 260° ein Gemisch von zwei isomeren *Dimethylphenoxazinen*; von letzteren dürfte die bei 179° schm. Verb. das *2,6-Dimethylderivat* (I.), das bei 204—205° schm. Isomere dagegen das *3,6-Dimethylderivat* (II.) sein. Durch Einw. von $FeCl_3$ oder Brom in A., bezw. Bzl. werden diese Oxazine zu Azoxoniumsalzen oxydiert. Behandelt man die Verb. II. mit Brom in Bzl., so scheidet die violett gewordene Fl. das *3,6-Dimethylphenazoxoniumbromid* (III.) als violettes, in angesäuertem W. mit rotvioletter

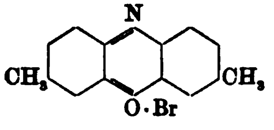
I.



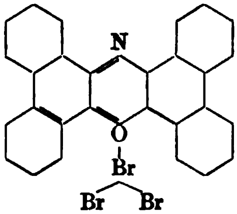
II.

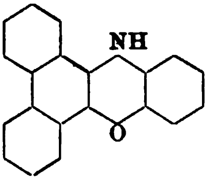


III.



Farbe l., krystallinisches Pulver ab; konz. Schwefelsäure l. mit blauvioletter, auf Zusatz von Wasser kaum merklich rotstichiger Nüance; demnach existiert nur eine Salzreihe der Verb. — Pikrat, $C_{28}H_{14}O_8N_4$. Rotviolettes, krystallin. Pulver; kl. in W. — Das Phenoxazin selbst wird in alkoh. Lsg. bei Ggw. von Pikrinsäure durch Brom zum *Phenazoxoniumpikrat*, $C_6H_4{<}{}^{N}_{O[O\cdot C_6H_2(NO_2)_3]}{>}C_6H_4$, oxydiert; äußerst unbeständiges, ziegelrotes Krystallpulver. — Die beiden, zum dreiwertigen N-Atom p-ständigen H-Atome dieser Verb. lassen sich leicht durch Aminreste unter Bildung von Oxazinfarbstoffen ersetzen. Das *3-Anilinophenazoxoniumchlorid* ist ein fuchsinroter, das *3,6-Dianilinophenazoxoniumchlorid* ein grünblauer, ähnlich dem Capriblau anfärbender Körper. — Das Phenanthroxazin (Bamberger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 533; C. **1901**. I. 733) wird von Brom in Nitrobenzol zum *Phenanthrazoxoniumperbromid* (IV.) oxydiert; dunkelblaue, kupferglänzende Krystallblätter. — Durch Kondensation von Phenanthrenchinon mit o-Aminophenol in Eg. erhielt der Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 344; C. **95**. I. 745) einen farblosen Körper, welcher sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe l.; da hierbei gleichzeitig ein Teil des o-Aminophenols zu *Triphendioxazin*, $C_6H_4{<}{}^{N}_{O}{>}C_6H_2{<}{}^{O}_{N}{>}C_6H_4$, oxydiert wird, so dürfte die farblose Verb. nichts anderes als *Phenanthrophenoxazin* (V.) sein. — Auch der vor 10 Jahren

IV. 

V. 

bei der Einw. von konz. Salpetersäure auf in Eg. gel. *Thymoläthyläther*, $(CH_3)^3\cdot[(CH_3)_2CH]^6C_6H_3(OC_2H_5)^1$, von Kehrmann und Messinger beobachtete Körper (goldglänzende, blaue, vierseitige Tafeln) ist wahrscheinlich ein Azoxoniumderivat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1623—26. 8/6. [12/5.] Chem. Univ.-Lab. Genf.) Stelzner.

Adolf Jolles, *Beiträge zur Kenntnis der Eiweißkörper*. Im Anschlusse an seine früheren Arbeiten über die Oxydation von Purinkörpern und anderen Stoffen mittels Kaliumpermanganat untersucht Vf. das Verhalten verschiedener Eiweißstoffe bei dem gleichen Oxydationsverfahren. Zu diesem Zwecke wurden 0,4—0,6 g der betreffenden Substanz, deren N-Gehalt zuvor ermittelt worden war, mit verd. H_2SO_4 erwärmt u. eine ca. 0,4%ige Kaliumpermanganatlsg. bis zur bleibenden schwachen Rotfärbung zugesetzt; dann wurde die Fl. mit ganz wenig Oxalsäure entfärbt, mit NaOH neutralisiert und auf 500 ccm aufgefüllt. Hiervon wurden verwendet: 100 ccm zur Bestimmung des durch Bromlauge erhältlichen N (aus NH_3 + Harnstoff) [„volumetrischer N“], 100—200 ccm zur Bestimmung des gebildeten Harnstoffs und 100 ccm nach vorausgehender Beseitigung des NH_3 und des Harnstoffs zur Erzeugung des Phosphorwolframsäurend. (Methylamin, Diaminosäuren, Glykokoll), in welchem ebenso, wie im Filtrate von demselben der N-Gehalt ermittelt wurde. Auf diese Weise wurden bei verschiedenen Eiweißkörpern die in der Tabelle auf S. 135 angegebenen Resultate erhalten.

Die Eiweißkörper liefern demnach bei der Oxydation mit Permanganat in saurer Lsg. nicht oder nur spurenweise NH_3, dagegen sehr reichlich Harnstoff. Derselbe wurde in allen Fällen durch die Analyse des Oxalats sicher identifiziert. Nun hat Vf. früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2119; C. **1900**. II. 431. — Ber. Dtsch.

chem. Ges. **33**. 2834; C. **1900**. II. 1101. — Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 386; C. **1901**. I. 679) gezeigt, daſs nur der N von $CONH_2$-, bez. CONH-Gruppen unter den obigen Bedingungen in Harnstoff übergeht. So liefert z. B. Glykokoll und Asparaginsäure keinen Harnstoff, dagegen giebt die Hippursäure ihren ganzen N und das Asparagin die Hälfte seines N als Harnstoff ab; ebenso erhält man aus Purinkörpern den N nur dann als Harnstoff, wenn sie nicht methyliert sind, d. h. die CONH-Gruppe nicht

	In Prozenten der Substanz					In Prozenten des Gesamt-N			
	Gesamt-N	Volumetr. N	Harnstoff-N	N im Phosphorwolframnd.	Filtrat-N	Volumetr. N	Harnstoff-N	N im Phosphorwolframnd.	Filtrat-N
Kryst. Eieralbumin	14,98	11,86	11,80	3,12	—	79,17	78,77	20,82	—
Kryst. Serumglobulin	15,94	12,06	12,00	3,93	—	75,65	75,28	24,65	—
Kryst. Serumalbumin	16,04	13,01	12,97	3,18	—	81,10	80,86	19,82	—
Oxyhämoglobin	16,91	15,44	15,43	1,50	—	91,30	91,24	8,87	—
Caseïn	15,30	11,20	11,12	3,90	—	73,20	72,67	25,49	—
Fibrin	16,64	7,52	7,56	4,09	4,87	45,19	45,43	24,57	24,62
Vitellin aus Eigelb	15,30	12,04	11,96	3,21	—	78,69	78,16	20,98	—
Vitellin aus Pflanzen	17,68	8,18	8,22	3,23	6,19	46,26	46,44	18,32	35,01

in $CONCH_2$ übergeführt ist. Es mufs somit in den Eiweifskörpern ein grofser, ja überwiegender Anteil des N in CONH-Gruppen stehen. Die B. von Harnstoff aus Eiweifs unter den obigen Bedingungen besitzt auch physiologisches Interesse, da es bisher stets nur gelang, sehr geringe Mengen von Harnstoff aus dem Eiweifs extra corpus zu gewinnen, und zwar entweder durch hydrolytische Spaltung, der bei der Eiweifszersetzung erhaltenen Basen (Drechsel) oder aber aus dem Eiweifs selbst durch Oxydation mit Permanganat in Ggw. von NH_3 (Hofmeister). Aus den Eiweifsbasen stammt in den obigen Verss. der Harnstoff nicht, da die ersteren bei diesem Verf. keinen Harnstoff liefern, und da sich überdies im Phosphorwolframnd. stets Histidin und Lysin, einige Male auch Arginin nachweisen liefsen.

Entsprechend den in der Tabelle enthaltenen Zahlen lassen sich die bisher untersuchten Eiweifskörper nach ihrem Verhalten bei der Oxydation mit Permanganat in saurer Lsg. in drei Gruppen einteilen: I. Oxyhämoglobin; giebt von seinem Gesamt-N ca. 90 % als Harnstoff, den Rest in durch Phosphorwolframsäure fällbaren Stoffen ab; II. Eieralbumin, Serumalbumin, Serumglobulin, Caseïn, Vitellin aus Eigelb; liefern ca. 70—80 % ihres Gesamt-N in Form von Harnstoff, den Rest in Form von durch Phosphorwolframsäure fällbaren Substanzen; III. Fibrin und Vitellin aus Pflanzen; geben von ihrem Gesamt-N nur ca. 40—50 % als Harnstoff, ca. 30 % als Stoffe, die durch Phosphorwolframsäure fällbar sind, und weitere 20—30 % als Substanzen ab, die durch jene S. nicht gefällt werden. (Ztschr. physiol. Ch. **32**. 361—92. 4/6. [1/4.] und Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1447—48. 8/6. [29/4.] Wien. Chem. mikrosk. Lab. von Dr. M. u. Dr. A. Jolles.) Burian.

J. Habermann und **R. Ehrenfeld**, *Über Proteïnstoffe. Einwirkung des nascierenden Chlors auf Caseïn.* Caseïn (100 g), in 5 %iger KOH (700 ccm) gel. u. mit Kaliumchlorat (50 g) versetzt, giebt beim Einleiten von HCl-Gas nach der anfänglichen Koagulation zunächst einen gelben Kuchen, schliefslich eine gelbe Lsg. Aus der letzteren wird durch W. ein flockiger, weifser Nd. gefällt. Derselbe ist l. in h. W.

und wird aus dieser Lsg. durch verd. HCl gefällt; auch in h. A. unter Zusatz von HCl ist er l. Beim Stehen an der Luft bräunt sich die Substanz und wird unl. in W. und A. Zus.: 43—44% C, 5,1—5,9% H und 13,3—14,0% Cl. Bei der Zers. mit HCl und Zinnchlorür liefert der Körper Glutaminsäure, bei der Behandlung mit Brom und W. unter Druck Bromanil und Bromoform, bei der Kalischmelze Phenol. Trotz der energischen Oxydation steht die Substanz also den Eiweifskörpern noch nahe. (Ztschr. physiol. Ch. **32**. 467—75. 4/6. [14/4.] Brünn. Lab. f. allgem. und analyt. Chem. d. techn. Hochschule.) Burian.

Physiologische Chemie.

R. Kolkwitz, *Atmung ruhender Samen.* Vf. berichtet über eine Reihe von Unterss., die mit Hilfe eines App., der die exakte Messung kleiner CO_2-Mengen ermöglichte, und dessen Beschreibung an anderer Stelle erfolgen soll, an Gerstenkörnern angestellt wurden. Körner mit mittlerem Wassergehalt (11—15%) schieden pro Tag u. kg. nur $^1/_3$ bis $1\,^1/_2$ mgr CO_2 aus, durch Erhöhung der Feuchtigkeit stieg die CO_2-Abgabe rasch (bei 33% W., ca. 2 g) und vergröfserte sich noch wesentlich bei Temperatursteigerung und Sauerstoffzufuhr. Der Embryo atmete etwa 3mal stärker wie das Endosperm, das demnach wahrscheinlich widerstandsfähiger ist. Grobes Zerschroten der trocknen Körner bewirkte Zunahme der Atmung. Die Atmungsthätigkeit hört bei noch weiter zerkleinertem Schrot auch nach längerem Erhitzen des groben Mehls auf 100° oder nach Übergiefsen mit absolutem oder 96%ig. A. nicht auf. Wird mit W. befeuchtet, das mit Toluol geschüttelt war, so tritt energische Atmung ein, bei Anwendung von Thymolwasser gelingt der Vers. nicht. Sublimat tötet alles ab, ohne jedoch eine unbedeutende CO_2-Abgabe zu verhindern. Die Verss. ergaben danach eine sehr grofse Lebenszähigkeit des ruhenden Plasmas. Vf. erinnert an die von Hahn (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3555; C. **1901**. I. 331) festgestellte CO_2-Abgabe von Eiweifs, das aus dem Prefssaft des energisch atmenden Kolbens von Arum maculatum mittels A. abgeschieden war, und verweist auch auf die Zymasestudien Buchner's. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **19**. 285—87. Berlin. Bot. Inst. d. Univ. und Kgl. Landw. Hochschule.) Mach.

A. Étard, *Untersuchung über die chemische Natur der Gewebe.* In allen Fällen besitzt das Protoplasma, so verschieden und eigenartig es sein kann, Albuminoide, welche immer im Mittel 16% N enthalten. Vf. nennt diese Stoffe *Protoplasmide.* Wenn man entkalktes Knochengewebe mit Schwefelsäure behandelt, so erhält man eine Reihe von hydrolytischen Prodd., unter denen Vf. Glykokoll und Leucin fand. (Ann. Inst. Pasteur **15**. 398—408. 25/5.) Proskauer.

Olof Hammarsten, *Untersuchungen über die Gallen einiger Polartiere I. Über die Galle des Eisbären.* Vf. untersuchte die (in einem grofsen Überschufs von 96%-igem A. aufgefangene) Mischgalle mehrerer auf schwedischen und dänischen Expeditionen erlegter Eisbären. Der durch den A. erzeugte Nd. wurde abfiltriert und nur das alkoh. Filtrat untersucht. Dasselbe enthält drei Farbstoffe; wenig Bilirubin, etwas mehr Urobilin, hauptsächlich aber einen noch nicht eingehender studierten, braungelben Farbstoff.

Ferner findet sich in der Eisbärengalle eine S-haltige, organische Substanz. Dampft man nämlich die alkoh. Lsg. der ersteren ein, so resultiert ein Rückstand, der nur teilweise wieder in A. l. ist, und der in A. unl. Teil des letzteren liefert beim Veraschen H_2SO_4. Der in A. gel. Teil giebt beim Eindampfen wieder einen in A. unl. S-haltigen Anteil u. s. w. Die in A. unl. Substanz enthält weder Sulfate, noch Ätherschwefelsäuren, noch Taurin; da ihre wss. Lsg. durch HCl gefällt wird,

so ist sie als Alkaliverb. einer S-haltigen, organischen S aufzufassen. Man kann die Substanz auch als flockigen Nd. erhalten, wenn man die Lsg. der Galle in 96°/₀ig. A. mit viel absol. A. verd. Reiner wird die Substanz gewonnen, wenn die bei niedriger Temperatur eingetrocknete Gallenlsg. in möglichst wenig absol. A. gel. und mit Aceton gefällt wird. Der Körper ist l. in absol. A., wird aber aus der alkoh. Lsg. durch sehr viel A. gefällt und ist dann nicht mehr vollständig in A. wieder l. Die wss. Lsg. wird durch $CuSO_4$, Bleiacetat und $ZnCl_2$, die alkoh. Lsg. durch $CdCl_2$ gefällt. Die Substanz enthält ca. 1,57°/₀ S und 1,19°/₀ P. Ob es sich hier um einen einheitlichen S- und P-haltigen Stoff oder um ein Gemenge eines S-haltigen Körpers mit Lecithin handelt, ist noch unentschieden; vielleicht ist die Substanz mit dem Jecorin oder dem Protagon verwandt. — Die aus der eben beschriebenen Alkaliverb. durch HCl erhaltene freie S. ist wl. in HCl, ll. in W. und A., wird aber allmählich unl. auch in diesen Lösungsmitteln; dagegen ist sie ll. in Chlf. und Bzl., wl. in Ä. Sie reduziert alkal. Cu-Lsg., giebt nicht die PETTENKOFER'sche Rk. und enthält 1,41°/₀ S und 1,04°/₀ P.

Die Eisbärengalle enthält auffallend viel in A.-Ä. l. Stoffe. Dieselben lassen sich in einen Ä.-löslichen und einen Ä-unlöslichen Teil zerlegen. Der letztere, in welchem sich die gallensauren Salze befinden, hat ein Verhältnis von N : S, welches einem Gemenge von (63 Tln.) Taurocholat und (37 Tln.) Glykocholat entspricht. Glykocholsäure war indessen gar nicht wirklich vorhanden: bei der Verarbeitung der Galle auf Cholalsäure liefs sich kein Glykokoll nachweisen. Auch der Ä.-lösliche Anteil enthält, trotzdem er sogar in Chlf. und Bzl. l. ist, gallensaure Salze; er gab PETTENKOFER's Rk. und beim Kochen mit HCl typische Taurinkrystalle. — Mittels eines besonderen Verf. konnten aus der ursprünglichen alkoh. Gallenlsg. die gallensauren Salze in fast reinem Zustand gewonnen werden. Ihr S-Gehalt entsprach nahezu reinem Taurocholat — abermals ein Beweis für die Abwesenheit von Glykocholsäure. — Die Eisbärengalle enthält sehr viel organisch gebundenen P. — Bezüglich zahlreicher Details mufs man auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. physiol. Ch. **32**. 435—66. 4/6. [12/4.] Upsala.) BURIAN.

Fr. N. Schulz und **Fr. Ditthorn**, *Notiz über den aus Cerebrin abspaltbaren Zucker.* Vff. untersuchten, ob das von THIERFELDER bei der Spaltung von Cerebrin erhaltene und als Galaktose angesprochene Kohlehydrat nicht vielleicht ein amidierter Zucker, ein Galaktosamin ist. Es ergab sich jedoch, dafs N-freier Zucker (Galaktose) vorliegt. (Ztschr. physiol. Ch. **32**. 425—27. 4/6. [9/4.] Jena. Chem. Abteil d. physiol. Inst.) BURIAN.

Fr. N. Schulz und **Fr. Ditthorn**, *Weiteres über Galaktosamin.* Zum Vergleich mit dem von den Vff. (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 373; C. **1900**. II. 129) aus dem Glykoproteïd, der Eiweifsdrüse des Frosches dargestellten und als Galaktosamin betrachteten Zucker versuchten Vff., nach dem von E. FISCHER bei Glucose und Akrose angewandten Verf. aus der Galaktose ein amidiertes Kohlehydrat herzustellen, indem sie das Osazon der letzteren mit Zn und Eg. reduzierten. Aus dem Rk.-Gemisch liefs sich das *Galaktosamin* als Oxalat, freilich nicht in reinem Zustande, sondern gemengt mit Ammoniumoxalat, isolieren. Die bei dem Galaktosamin aus der Eiweifsdrüse gefundene Löslichkeit des Chlorhydrats in A. zeigte auch das synthetische Galaktosamin: Dasselbe ist optisch inaktiv, giebt bei der Oxydation mit HNO_3 Schleimsäure, liefert mit Phenylhydrazin Galaktosazon und hat ein etwas gröfseres Reduktionsvermögen als Dextrose. (Ztschr. physiol. Ch. **32**. 428—34. 4/6. [9/4.] Jena. Chem. Abteil. d. physiol. Inst.) BURIAN.

Felix Mesnil, *Untersuchungen über die intracellulare Verdauung und die Diastasen der Actinien.* Seine Unterss. stellte Vf. mit Anemonia sulcata Penn. (An-

thoea cereus Ell. et Sol.), Adamsia Rondeletbi D. Ch. (Sagartia parasitica) u. einigen Arten von Actinia equina an. Über die intracelluläre Verdauung der Actinien liegen eine Anzahl, zum Teil widersprechender Angaben vor. Nach Vf. vollzieht sich der Verdauungsvorgang bei diesen Seeorganismen nur in der Zelle selbst, welche eine Diastase erzeugt. Alle Diastasen, welche man aus den verdauenden Actinienzellen erhält, wenn man letztere zerstört, u. deren Wirkung sich auch im Glase beobachten läßt, besitzen große Analogien mit den bei intracellularer Verdauung bei Tieren und besonders bei den Säugetieren beobachteten. Die intracellulare Verdauung besitzt vom physiologischen Standpunkte keinen Unterschied von der extracellulären. Alle Diastasen fügen sich den gleichen Gesetzen, wie man dies auch aus dem Verhalten der bei den Actinien gefundenen Diastase, der „*Actinodiastase*", gegenüber der Temperatur, der Rk. des Mediums und aus anderen charakteristischen Eigenschaften dieses Enzyms schließen kann. Auch mit den leukocytären Prodd. besitzt die Actinodiastase manche Übereinstimmung. So wird das Hämolysin der Actinodiastase, wie das des Serums, bei 56° zerstört. Die Art, wie die Actinodiastase auf die Blutfarbstoffe wirkt, zeigt viel Analogie mit der Zerstörung der roten Blutkörperchen durch die Hämotoxine.

Die Actinodiastase ist fähig, auf fast alle Arten Eiweißkörper einzuwirken. Ihre Protease, die „*Actinoprotease*", ist sehr komplexer Natur und schließt in sich Fibrinose, Hämolysine, verflüssigende Diastase und eine Casease. (Ann. Inst. Pasteur **15**. 352—97. 25/5. Paris. Lab. von Metschnikoff.) Proskauer.

Fr. Kutscher, *Die Überführung des rechtsdrehenden Arginins in die optisch inaktive Modifikation.* Bei der tryptischen Verdauung von Fibrin erhielt Vf. (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 88; C. **99**. II. 561) bekanntlich neben dem rechtsdrehenden, auch inaktives Arginin, dessen Eigenschaften a. a. O. beschrieben sind. Die gleiche Beobachtung machte Vf. später noch zweimal; das Fibrin nimmt also unter den Eiweißkörpern eine besondere Stellung ein, da dieselben sonst ausnahmslos nur das gewöhnliche rechtsdrehende Arginin liefern. Die Überführung dieses letzteren in den Racemkörper ist dem Vf. jetzt gleichfalls gelungen, indem er es mit konz. H_2SO_4 bis zum beginnenden Sieden erwärmte oder aber das neutrale Nitrat des rechtsdrehenden Arginins (nach Entfernung des Krystallwassers bei 80° C.) 15—20 Minuten lang auf 210—220° C. erhitzte. Das so erhaltene inaktive Arginin ist identisch mit dem aus Fibrin gewonnenen. (Ztschr. physiol. Ch. **32**. 476—78. 4/6. [22/4.] Marburg. Physiol. Inst.) Burian.

P. Bourcet, *Der Ursprung des Jods im Organismus. Biologischer Kreislauf dieses Elementes.* Vf. hat bekanntlich gezeigt (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1120; C. **99**. I. 1223. — C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1721; C. **1900**. II. 588), daß im Tierkörper nicht nur die Thyreoidea, sondern auch das Blut und fast alle Organe J enthalten, und daß dies Element beim Menschen durch die Haut ausgeschieden wird. Um nun den Ursprung dieses im Tierkörper vorhandenen J kennen zu lernen, hat Vf. die verschiedensten Nahrungsmittel auf J untersucht. Die Seepflanzen enthalten bekanntlich viel J, aber auch Landpflanzen enthalten es oft, was begreiflich ist, da in der Ackererde, wie Vf. fand, fast stets J anwesend ist und auch das Regenwasser J mit sich führen soll. Während die Baumfrüchte und amylumreiche Stoffe kein J enthalten, findet es sich in den Früchten gewisser Gesträuche und besonders reichlich in Wurzeln, amylumarmen Wurzelknollen und in den Blättern und Stengeln krautiger Gewächse. Auch die französischen Weine haben einen — wenngleich wechselnden — J-Gehalt. Begreiflicherweise enthält das Fleisch gleichfalls J — und zwar in verschiedener Menge, je nachdem ob es frisch oder irgendwie konserviert ist. In Kuhmilch und Hühnereiern ist ebenfalls J (in variabler Menge) vorhanden.

— Die Pflanzen nehmen also das J aus der Erde und dem W. auf und führen es dem tierischen Organismus zu; der Kreislauf des Jods ist demnach ganz aufgeklärt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1364—66. 3/6. Paris.) BURIAN.

E. Salkowski, *Über das Verhalten der Pentosen, insbesondere der l-Arabinose im Tierkörper.* In Dosen von 10—15 g verfütterte l-Arabinose wird vom hungernden Kaninchenkörper zwar gröfstenteils verbrannt, zum Teil (im Mittel zu 18,4 %) aber auch unverändert durch den Harn ausgeschieden. Sie bewirkt Glykogenablagerung in der Leber der Tiere, doch handelt es sich hierbei nicht etwa um ein durch Zusammentritt von Pentosemolekülen gebildetes, sondern nach Analyse und Ergebnis der Hydrolyse um gewöhnliches Glykogen. Das in der Leber abgelagerte Glykogen entsteht also wohl nicht direkt aus der Arabinose, sondern aus dem N-freien Teil des im hungernden Organismus zerfallenden Eiweifses, indem an Stelle des ersteren die Arabinose oxydiert wird. — Die Muskeln der mit Arabinose gefütterten Kaninchen enthalten eine linksdrehende Substanz, deren Natur noch nicht ermittelt ist. (Ztschr. physiol. Ch. **32**. 393—412. 4/6. [3/4.] Berlin. Chem. Lab. d. pathol. Inst.) BURIAN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

H. Will, *Hefewasser zur biologischen Analyse.* Vf. folgte einer Anregung, welche er aus dem Studium der Mitteilungen von F. SCHÖNFELD über Sarcinaorganismen erhalten hatte, der sich zum Nachweis von Sarcina-Infektionsherden unter anderen ammoniakalischen Substanzen, wie ammoniakalische Harnlsg., ammoniakalische Würzelsgg., einer Hefewassergelatine mit Zusatz von 2 % NH_3 mit gutem Erfolge bediente. Vf. veranlafste seinen Mitarbeiter, Herrn RICHARD BRAUN, zum Nachweise von Sarcina Hefewasser mit NH_3 zu verwenden. Das Hefewasser wurde aus 10 g frischer, trockengeprefster Bierhefe auf 100 ccm Leitungsw. hergestellt, in FREUDENREICH'schen Kölbchen in Mengen von 8—10 ccm verteilt und kurz vor dem Einimpfen mit steriler Pipette und einem Tropfen NH_3, D. 0,96, versetzt. — Bei der mkr. Unters. der bei 25° gehaltenen Kulturfll. ist den Bodensätzen besondere Aufmerksamkeit zu schenken, da die Fl. völlig klar bleiben kann, trotzdem eine sehr reichliche Entw. von Sarcinen im Absatz stattgefunden hat.

Aufser zur Kontrolle von Propagierungsapp. wendete Vf. ammoniakalisches Hefew. mit Erfolg für die Unters. von Brauwasser an. Dasselbe hat vor dem neutralen Hefewasser den Vorzug, dafs sich in der Regel, wenn überhaupt, Stäbchenbakterien nicht in dem Mafse wie dort entwickeln, den Sarcina-Organismen also den Boden nicht streitig machen können. Die Anwendung fester Nährböden hat sich dabei nicht bewährt. Die Beobachtung des geimpften Hefewassers mufs zuweilen mehrere Wochen fortgesetzt werden; in den meisten Fällen war die Vermehrung der Sarcinen schon nach 8 Tagen eine derartige, dafs sie leicht nachgewiesen werden konnten. (Z. ges. Brauw. **24**. 289—91. 21/5. [April.] München. Wissensch. Stat. f. Brauerei.) PROSKAUER.

A. J. Brown, *Über die bei der Gärung frei werdenden Wärmemengen.* (Schlufs von C. **1901**. I. 1380). Durch die Messungen auf dem beschriebenen Wege stellte Vf. fest, dafs bei der Gärung von 1 g Maltose 119,2 cal. frei werden. Um diese Zahl mit den Resultaten BOUFFARD's vergleichen zu können, welcher sie auf Grammmoleküle Dextrose berechnet angab, rechnet sie Vf. auf diese Basis um, was zu 21,4 Cal. führte. BOUFFARD fand 23,1 Cal. (J. of the Feder. Inst. of Brewing **1901**. 93—103; Z. ges. Brauw. **24**. 291—93. Ref. BARTH.) PROSKAUER.

A. L. Stern, *Die Ernährung der Hefe, Teil III.* Verf. hat nach der früher (J. Chem. Soc. London **75**. 202; C. **99**. I. 132. 1247) beschriebenen Methode den Ein-

fluſs der wechselnden Konz. der Zuckerlsg., der Temperatur der Vergärung u. der Zeit auf die Ernährung der Hefe bestimmt. Als Zucker benutzte er Dextrose, als stickstoffhaltiges Nährmittel Asparagin, als anorganisches Nährmittel Kaliumphosphat, Magnesiumsulfat und Calciumsulfat; die Hefe war eine Reinkultur einer Burtonhefe. Die gewonnenen Resultate waren folgende:

1. Ein Anwachsen des stickstoffhaltigen oder anorganischen Nährmittels über eine bestimmte Grenze vergröſsert weder die Menge des assimilierten Stickstoffs, noch das Gewicht der Hefe. Die Grenze liegt nur wenig über dem höchsten Gehalt, welchen die Hefe unter den Bedingungen des Experiments zu assimilieren vermag.

2. Mit der Vermehrung des Zuckers geht eine Vermehrung des Gewichts des assimilierten Stickstoffs und der Hefe Hand in Hand bis zu den stärksten Konzentrationen, welche völlig vergärt werden können. Der Vermehrungsbetrag ist am gröſsten bei niedriger und nimmt ab mit steigender Konzentration.

3. Temperaturen zwischen 12 und 25° sind fast ohne Einfluſs, höhere dagegen wirken schwächend.

4. Das Gewicht des assimilierten Stickstoffs und die Hefe setzt sich zusammen aus dem Gewicht der Saat und einem von der Zusammensetzung der Lsg. abhängigen Teil.

5. Das Wachstum der Hefe ist während eines Teiles der Gärung proportional der Menge des vergorenen Zuckers und nimmt zu, solange noch unvergorener Zucker vorhanden ist.

Aus diesen Resultaten folgert Vf., daſs zwischen organischen und anorganischen Nährmitteln einerseits und Zucker andererseits insofern ein wesentlicher Unterschied besteht, als die ersteren der Hefe nur Stoff, der letztere dagegen Stoff und Energie liefert. Ob die Vergärung durch ein Enzym verursacht wird oder nicht, betrachtet Vf. als noch nicht mit Sicherheit entschieden. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 126—27. 3/6. [31/5.].) FAHRENHORST.

Georges Jacquemin, *Verfahren zur Herstellung von Unterhefen, die bei hoher Temperatur gären.* Bekanntlich entwickelt sich Unterhefe gewöhnlich nur auf (fast) neutraler Bierwürze unterhalb 10° C. Wird Unterhefe jedoch während mehrerer Generationen auf einer Bierwürze reingezüchtet, zu welcher allmählich in steigender Menge eine organische S. hinzugefügt wird, so kann man die Hefe schlieſslich auf einem Nährboden züchten, dessen Acidität 0,7 °/₀ Weinsäure entspricht. Wird gleichzeitig mit der Acidität auch die Temperatur allmählich gesteigert, so erhält man eine Unterhefe, die sich in saurer Würze bei einer Temperatur von mehr als 25° C. entwickelt; diese Fähigkeit der Gärung bei hoher Temperatur bleibt dann erhalten, auch wenn man die Hefe wieder durch einige Generationen auf neutraler Würze züchtet. Die Hefe verändert im übrigen ihren Charakter nicht; sie bleibt untergärig, auch wenn man sie auf nicht abgekühlte Würze einwirken läſst. Das so erhaltene Bier hat die Eigenschaften und die Haltbarkeit der untergärigen Biere. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1366—67. 3/6. Paris.) BURIAN.

Fr. Kutscher, *Über das Hefetrypsin.* Vf. weist SALKOWSKI's (Ztschr. physiol. Ch. **31**. 323; C. **1901**. I. 263) Ansprüche auf die Autorschaft der vom Vf. (Sitzungsber. d. Ges. z. Bef. d. Nat. zu Marburg 1900) bei der Autodigestion der Hefe angewendeten Methode zurück. (Ztschr. physiol. Ch. **32**. 419—24. 4/6. [8/4.] Marburg. Physiol. Inst.) BURIAN.

Eduard Buchner und **Rudolf Rapp**, *Alkoholische Gärung ohne Hefezellen.* (10. Mitteilung). Die Abhandlung enthält Mitteilungen über die Haltbarkeit von getrocknetem Hefepreſssaft, über den Einfluſs verschiedener Salzzusätze auf die Gärkraft, über die Einw. von Nitriten, sowie endlich über Glycerin- und Bernsteinsäure-

bildung bei der zellenfreien Gärung. Als Hefematerial diente wieder die unter dem Namen „Prefshefe" in den Handel gebrachte Abfallhefe Münchener untergäriger Brauereien.

Derselbe getrocknete Hefepreſssaft, welcher nach der früheren Publikation 2 Monate lang aufbewahrt keine Einbuſse an Gärkraft erlitten hatte, zeigte auch nach 12 Monate langem Aufbewahren keine wesentliche Abnahme. — Ähnlich wie geringe Zusätze von neutral reagierenden Elektrolyten oft einen störenden Einfluſs auf die Enzyme besitzen, beeinflussen auch manche Salzzusätze das wirksame Agens des frischen Hefepreſssaftes in hohem Grade Zusatz von 1 % NH_4Cl oder NaCl stören die Gärkraft zwar wenig, aber doch deutlich; viel schädlicher sind die Sulfate von Na, NH_4, Mg und $NaNO_3$, noch mehr $CaCl_2$, wogegen $BaCl_2$ in 1 % Zusatz kaum einen Einfluſs, 2 % davon nur einen mäſsig schädigenden Einfluſs ausübte. Diese Beobachtungen, die auch für Borax gelten, sind bei Rohr- und Traubenzucker gewonnen und können nur für die angewandten Konzentrationen Schlüsse erlauben. Ggw. von Nitriten in frischem Hefepreſssaft hat die Entw. von N im Gefolge. — Die bei der Gärung mit Preſssaft beobachteten Mengen von Nebenprodd. wurden vom Vf. niedriger gefunden, als sie Pasteur durch lebende Hefe erhielt. Als niedrigste Glycerinzahlen wurden bei Rohr- und Traubenzuckergärungen durch Bier- oder Weinhefe 0,8 und 1,9 % vom Zuckergewicht beobachtet; von Bernsteinsäure sind in natürlichen Weinen und bei künstlichen Rohrzuckergärungsgemischen als Minimum 0,2—0,3 % vom Zuckergewicht angetroffen worden. Die Zahlen, welche Vff. mit Preſssaft fanden, waren ungefähr ebenso niedrig, als die Minima. Sie beabsichtigen, weil namentlich die Bestimmungsverff. der Nebenprodd. mit Fehlerquellen behaftet sind, noch weitere Verss. darüber anzustellen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1523—30. 8/6. [22/4.*] Berlin und München.) PROSKAUER.

Th. Bokorny, *Beobachtungen über das Invertin und die Maltase in der Hefe.* Vf. hat beide Enzyme bezüglich ihrer Empfindlichkeit gegenüber Desinfizientien, antiseptischen Substanzen, SS. und Basen geprüft und fand von den beiden Enzymen die Hefeinvertase bei weitem widerstandsfähiger als die Maltase. Die Maltase des Dünndarms scheint gegen Austrocknen nicht so empfindlich zu sein, wie die der Hefe. (Chem.-Ztg. **25**. 502—4. 12/6.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Hutchinson, *Über Stokesit, ein neues Zinnmineral von Cornwall.* Das gipsähnlich aussehende Mineral war mit Axinit vereinigt und ist rhombisch, 0,3463 : 1 : 0,8033. Vollkommene prismatische Spaltbarkeit, muscheliger Bruch, spröde, Härte 6. $D^{19°}$. 3,185, Glasglanz bis Perlmutterglanz, durchscheinend, farblos, weiſser Strich. Optische Axenebene parallel (010), spitze Bisectrix senkrecht zu (001), positiv. In HCl unl. und vor dem Lötrohr unschmelzbar. Zus. unter 1, die der Formel $CaO \cdot SnO_2 \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$ unter 2.

	SiO_2	SnO_2	CaO	H_2O	Summe
1.	43,1	33,3	13,45	8,6	98,45
2.	42,65	35,55	13,27	8,53	100,00.

Am wahrscheinlichsten ist der Stokesit als Salz eine Tetrakieselsäure aufzufassen, nämlich von $H_4Ca(Si,Sn)_4O_{11}$. (Z. Krystall. **34**. 345—52. Cambridge.) HAZARD.

Ad. Carnot, *Über die Gold- und Silbertelluride der Gegend von Kalgoorlie (Westaustralien).* Vf. hat Proben der auf der Pariser Weltausstellung ausgestellt gewesenen

Gold- und Silbertelluride von Kalgoorlie analysiert. Probe 1. stammte aus der Grube „Lake View Consols", die Proben 2—6 aus der Grube „Great Boulder Proprietary".

	1.	2a.	2b.	3a.	3b.	4.	5.	6a.	6b.
Te . . .	60,45	56,55	53,70	32,33	33,00	60,30	51,13	31,58	41,11
Au . . .	29,85	23,15	27,75	24,16	23,42	33,90	37,06	23,58	26,10
Ag . . .	9,18	16,65	13,60	41,22	41,37	4,82	4,71	43,31	30,43
Hg . . .	—	3,10	3,70	2,00	2,26	—	3,70	0,88	0,70
Cu . . .	0,15	0,10	0,25	0,10	0,16	0,63	0,88	0,20	0,60
Ni . . .	0,10	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe . . .	—	Spur	Spur	—	—	Spur	0,90	Spur	0,40
Sb . . .	—	0,20	0,15	—	—	—	1,20	0,30	0,80.

Probe 2 und 5 repräsentieren ein neues Mineral, ein Gold-, Silber-, Quecksilbersesquitellurid $(Au, Ag, Hg)_2Te_3$ von muschelartigem Bruch und eisengrauer bis graugelber, bronzeähnlicher Farbe, für das Vf. den Namen „*Coolgardit*" vorschlägt. Der Au- und Ag-Gehalt desselben schwankt; innerhalb weiter Grenzen wird das Gold durch Silber vertreten und umgekehrt. Probe 1 nähert sich in ihrer chemischen Zus. dem *Sylvanit*, einem Gold- und Silberbitellurid $(Au, Ag)Te_2$ von krystallinischem Bruch, Probe 4 dem *Calaverit*, einem dem Sylvanit analogen, jedoch weniger krystallinischen und silberärmeren Bitellurid, und Probe 3 und 6a dem *Kalgoorlit* $(Au, Ag, Hg)_2Te$, in denen jedoch das relative Mengenverhältnis der Metalle ein wechselndes ist. Probe 6b scheint ein Gemisch von Kalgoorlit und Coolgardit zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1298—1302. [3/6.*].) DÜSTERBEHN.

J. H. van't Hoff, W. Hinrichsen und **F. Weigert**, *Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Stafsfurter Salzlagers.* XII. *Gips und Anhydrit.* Nach Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1900**. 559; C. **1900**. II. 210 verwandelt sich der Gips bei 107° unter B. von Halbhydrat, es wurde nun die Temperatur gesucht, bei der die weitere Abspaltung des W. unter Anhydritbildung erfolgt. Ganz unerwartet zeigte sich, daſs die Anhydritbildung bereits unter 107° vor sich und der von Halbhydrat vorangeht. Vers.: Beschickung des Dilatometers mit Handelsgips, Chlornatrium und dessen konz. Lsg., dann bei gewöhnlicher Temperatur Erhärten unter Kontraktion und schon von 50° an bedeutend gröſsere Ausdehnung, nach deren Vollzug der Dilatometerinhalt sich als in Anhydrit verwandelt erweist. Hiernach muſs die Maximaltension des Krystallwassers im Gips bei der B. von Anhydrit gröſser sein, als die bei der B. von Halbhydrat. Dies wurde mit Hilfe des Tensimeters erwiesen. Die hierzu nötige l. Modifikation des Anhydrits wurde erhalten, indem Halbhydrat (Handelsgips) mit sehr viel W. hydratisiert (erhärtet) und an der Luft auf 100° erwärmt wurde. Mit dem Dilatometer lieſs sich zeigen, daſs die Umwandlung des Gipses in Anhydrit bei 105° begann, unter starker Ausdehnung bei 100° weiter schritt, bei 92° langsamer erfolgte und noch bei 90° zu beobachten war. Tritt, wie gezeigt, die Anhydritbildung aus Gips bei niedrigerer Temperatur ein, als die des Halbhydrats, so ist dieser Körper metastabil, wie durch verschiedene Verss. und auch durch das Fehlen einer Zwischenschicht zwischen Gips und Anhydrit in der Natur bewiesen wird. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1901**. 570—78.) HAZARD.

van't Hoff, *Über das Auskrystallisieren komplexer Salzlösungen bei konstanter Temperatur unter Berücksichtigung der natürlichen Salzvorkommnisse.* Vf. stellt in dem Vortrag die Resultate seiner in Gemeinschaft mit verschiedenen anderen unternommenen Unterss. über die Bildungsverhältnisse der natürlichen Salzablagerungen zusammen, welche in den letzten Jahrgängen der Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss.

Berlin in 21 Aufsätzen publiziert wurden, und über die an dieser Stelle bereits berichtet worden ist. Ausführlicher behandelt wird die zur Veranschaulichung des Krystallisationsganges gewählte Projektionsmethode, die auf folgendem Satze beruht: „Die Zus. der Lsg. ändert sich derart, daſs sie sich entfernt von derjenigen der Lsg., welche Sättigung am ausgeschiedenen oder an den ausgeschiedenen Körpern allein entspricht." Die Zus. der verschiedenen Lsgg. ist in folgender Tabelle zusammengefaſst:

Sättigung an Chlornatrium u.	Auf 1000 Mol. H_2O in Mol.				
	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$MgSO_4$	Na_2SO_4
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$2^1/_2$	—	103	—	—
KCl	$44^1/_2$	$19^1/_2$	—	—	—
Na_2SO_4	51	—	—	—	$12^1/_2$
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$, Carnallit	1	$^1/_2$	$103^1/_2$	—	—
KCl, Carnallit	2	$5^1/_2$	$70^1/_2$	—	—
KCl, Glaserit	44	20	—	—	$4^1/_2$
Na_2SO_4, Glaserit	$44^1/_2$	$10^1/_2$	—	—	$14^1/_2$
Na_2SO_4, Astrakanit	46	—	—	$16^1/_2$	3
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$, Astrakanit	26	—	7	34	—
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$	4	—	$67^1/_2$	12	—
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$, Magnesiumsulfat	1	—	102	5	—
KCl, Glaserit, Schönit	23	14	$21^1/_2$	14	—
KCl, Schönit, Leonit	14	11	37	$14^1/_2$	—
Na_2SO_4, Glaserit, Astrakanit	40	8	2	14	8
Glaserit, Astrakanit, Schönit	$27^1/_2$	$10^1/_2$	$16^1/_2$	$18^1/_2$	—
Astrakanit, Schönit, Leonit	22	$10^1/_2$	23	19	—
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$, Astrakanit, Leonit	$10^1/_2$	$7^1/_2$	42	19	—
Kainit, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, Leonit	9	$7^1/_2$	45	$19^1/_2$	—
„ KCl, Leonit	$9^1/_2$	$9^1/_2$	47	$14^1/_2$	—
„ KCl, Carnallit	$2^1/_2$	6	68	5	—
„ Carnallit, Magnesiumsulfat	$^1/_2$	1	$85^1/_2$	8	—
„ $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$	$3^1/_2$	4	$65^1/_2$	13	—
Carnallit, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, Magnesiumsulfat	0	$^1/_2$	100	5	—

(Z. f. angew. Ch. **14**. 531—37.) HAZARD.

A. K. Dambergis, *Die Eisenwässer von Tsagesi (Thessalien).* Die genannten Eisenwässer kommen hauptsächlich in zwei Quellen zu Tage, von denen die eine Dambergi, die andere Jannakitza genannt sind. Die erstere Quelle strömt in 24 Stdn. 1440 l, die zweite 7200 l Gas aus; dasselbe besteht aus reiner CO_2. Der aus dem W. sich abscheidende Ocker besitzt folgende Zus.:

SiO_2	CO_2	P_2O_5	SO_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	Mn	Sn
20,13	17,96	Spur	Spur	17,61	1,76	38,90	2,59%	Spur	Spur.

Ein Liter der Quelle Dambergi (I.) und Jannakitza (II.) enthält:

	I.	II.		I.	II.
Gesamt-CO_2	3,865 g	2,565 g	NaCl	0,0032 g	0,0059 g
halbgeb. CO_2	0,639 g	0,635 g	KCl	0,0002 g	0,0002 g
freie CO_2	2,587 g	1,294 g	$CaCl_2$	0,0091 g	0,0077 g
$CaCO_3$	1,137 g	0,968 g	SiO_2	0,0587 g	0,0454 g
$MgCO_3$	0,217 g	0,357 g	Organ. Subst., Al_2O_3, P_2O_5, Sr, Mn, Li	Spuren	
Na_2CO_3	0,060 g	0,052 g			
$CaSO_4$	0,0019 g	0,0003 g	Summe d. festen Stoffe	1,528 g	1,4698 g

(Pharm. Post **34**. 249. 12/5. Athen.) PROSKAUER.

A. Mallat, *Notiz über die heifsen Mineralquellen von Vichy und des Beckens von Vichy.* Die betreffenden Quellen besitzen Temperaturen von 34—60,8° C. und eine Alkalität, ausgedrückt als $NaHCO_3$, im Mittel von 5,78 g im Liter (5,6—6,2 g). Die Brunnen, bezw. Bohrlöcher haben eine Tiefe, die zwischen 102,36—290 m liegt; bei einzelnen derselben ist sie unbekannt. (J. Pharm. Chim. [6] **13**. 515—18. 1/6.) PROSKAUER.

F. Parmentier, *Über das in den Mineralwässern enthaltene Aluminium.* Vf. fand in der Quelle „Puits Chomel" zu Vichy 0,0117 g und in der Quelle „Grande Grille" 0,0075 g Al_2O_3. Er weist nach, dafs die seit Beginn dieses Jahres in diesen Mineralwässern beobachteten weifsen oder ockerfarbenen, aus kohlensaurem Kalk, kohlensaurer Magnesia, Thonerde (und Eisenoxyd) bestehenden Flocken nicht allein durch Verlust von freier CO_2, sondern auch durch das Eindringen von mit Kalk beladenem W. in die Quellen hervorgerufen seien. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1332—33. [3/6.*].) DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

O. Brunck, *Die Cyanverbindungen des Silbers und Kupfers in der Gewichtsanalyse.* Die quantitative Trennung des Silbers u. Kupfers gelingt, entgegen den älteren Angaben, nicht durch gelindes Erwärmen des Gemisches der Cyanide mit verd. Salpetersäure; denn einerseits ist der Punkt nicht zu erkennen, an welchem das Kupfercyanür aus dem Gemisch herausgel. ist, u. andererseits ist das Cyansilber selbst in sehr verd. w. Salpetersäure nicht so unl., wie man bisher angenommen hat. Von trockenem AgCN wurden durch einstündiges Erhitzen mit 1%iger Salpetersäure bis nahe zum Sieden etwa 5% gel.; konz. S. wirkte noch stärker ein; ebenso ist frisch gefälltes AgCN gegen die S. empfindlicher. Trockenes Cu-Cyanür wird von 2%iger sd. Salpetersäure bei einstündigem Kochen nicht merklich gel. und selbst in frisch gefällter Form von der S. nur sehr langsam zers. (0,25 g Cyanür in 2 Stdn.); zum Lösen der 0,3 g Cu entsprechenden Cyanürmenge war $^3/_4$ stündiges Erhitzen mit 5%iger Salpetersäure auf 60—70° erforderlich. Hieraus ergiebt sich, dafs in der Zeit, bis alles Kupfercyanür gel. ist, auch bereits erhebliche Mengen Silbercyanid in Lsg. gegangen sein müssen; der hierdurch bedingte Fehler verringert sich allerdings dadurch, dafs die in der Fl. enthaltene Menge HCN beim Erkalten das gel. Ag teilweise wieder ausfällt. — Will man das Ag aus einer kupferfreien Fl. als Cyanid fällen und zur Wägung bringen, so darf man nur schwach ansäuern und nicht länger als $^1/_2$ Std. auf 50° erwärmen. — Die von FREUDENBERG (Z. physik. Ch. **12**. 97; C. **93**. II. 675) aufgefundene und später von CLASSEN bestätigte elektrolytische Trennung des Ag und Cu in KCN-Lsg. ist in der von ihrem Entdecker vorgeschriebenen Form erschwert durch die Anwendung von Strömen mit geringer Spannung (1—1,4 Volt) und sehr kleiner Dichte (0,03—0,09 Amp.); nach REVAY (Z. f. Elektrochemie **4**. 313; C. **98**. I. 414) versagt das FREUDENBERG'sche Verf. ganz, sobald es sich um die Bestimmung kleiner Mengen Ag neben viel Cu handelt. — Der Vf. hat nun gefunden, dafs letztere Methode in allen Fällen anwendbar wird und auch die Benutzung stärkerer Ströme gestattet, wenn man die Menge des Cyankaliums so weit vergröfsert, dafs die an sich schon geringe Dissociation der komplexen Cu-Salze in der Lsg. = 0 wird, mithin eine Ausfällung von Cu nicht mehr eintritt. Setzt man auf je 100 ccm der Fl. 2 g KCN hinzu, so gelingt die Trennung selbst noch bei Spannungen von mehr als 4 Volt und Stromdichten bis zu 0,5 Amp.; nur bei Ggw. sehr grofser Mengen von Cu empfiehlt es sich, die Stromdichte nicht gröfser als 0,25 Amp. zu nehmen, bezw. noch mehr KCN hinzuzusetzen. Der Unannehmlichkeit, dafs die stärkeren Ströme das KCN unter B. von Paracyan zers., begegnet man durch Zufügen von etwas Kalilauge.

Die Ausfällung des Ag ist in 2—3 St'in. vollendet; das Auswaschen des Nd. mufs ohne Stromunterbrechung erfolgen, was man dadurch erreicht, dafs man beide Elektroden samt dem Stativ aus der Fl. heraushebt und sofort in ein Bechergläschen mit destilliertem W. taucht, worauf man den Strom unterbrechen darf. Sollte infolge ungenügenden Zusatzes von KCN oder Anwendung eines zu starken Stromes sich am Schlusse des Versuches das Silber durch Spuren von Kupfer rosenrot färben, so unterbricht man den Strom auf einige Minuten; das in KCN ll. Kupfer geht alsbald wieder in Lsg.; sobald das Ag rein weifs geworden ist, elektrolysiert man, eventuell nach Zusatz von KCN, noch kurze Zeit, um Spuren von Ag, die mit dem Cu in Lsg. gingen, wieder abzuscheiden. — Aus der entsilberten Lsg. läfst sich das Cu durch stärkere Ströme zwar langsam ausfällen, besser ist es jedoch, das KCN durch Eindampfen mit Schwefelsäure + etwas Salpetersäure zu zerstören u. das Cu erst jetzt elektrolytisch oder durch H_2S zu fällen. — Bei Anwendung des oben erwähnten Verf. zum Auswaschen von Metallndd. ohne Stromunterbrechung läfst sich das Kupfer auch aus salpetersaurer Lsg. niederschlagen, falls die Fl. nicht gar zu sauer ist; jedoch selbst bei Anwendung einer 8%igen Salpetersäure werden in der einen Sekunde, welche das Hinüberheben der Elektroden aus einem Glase in das andere erfordert, nur 0,000025 g Cu gel. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34.** 1604—9. 8/6. [20/4.] Chem. Lab. d. kgl. Bergakad. Freiberg i. S.) STELZNER.

J. **König**, *Bestimmung des Wassers in Gemischen von organischen Stoffen und Natriumdicarbonat.* Natriumdicarbonat verliert schon beim Trocknen bei 105° einen erheblichen Teil seiner Kohlensäure, sein Wassergehalt kann daher nicht durch Gewichtsverlust festgestellt werden. Zur Wasserbestimmung in Gemischen mit organischen Stoffen, die nur auf 100—110° erhitzt werden dürfen, benutzt Vf. die App.-Anordnung, Fig. 12. *T* ist ein Glycerintrockenkasten, der von 4 Zinkrohren durchsetzt ist, in welche Glasröhrchen *r* von der Form der Asbestfilterröhrchen eingeschoben wurden. Luft wird durch Schwefelsäure *a* und Chlorcalcium *b* getrocknet, *r* mit Substanz beschickt, *T* auf 100—105° erwärmt und durch einen Aspirator von Anfang an trockene Luft durchgesaugt. *c* ist ein gewogenes Chlorcalciumrohr, *d* ein Schutzrohr. Gemische von Saccharin u. Natriumdicarbonat, welche bei 105 bis 110° einen Gewichtsverlust von 4,82—17,02—5,58% zeigten, enthielten,

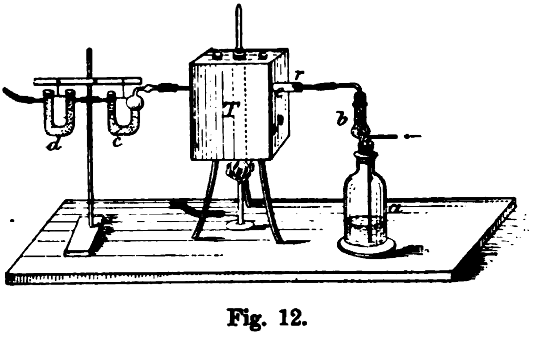


Fig. 12.

nach Vf.'s Methode untersucht, 0,65—0,70—0,61% W. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **4.** 448—49. 15/5. Münster i. W.) WOY.

C. A. **Jungclaussen**, *Phenolphtaleïn als Indikator bei der Sättigungsanalyse.* In einer kürzlich erschienenen Abhandlung (Seite 56) hatte SCHMATOLLA angegeben, dafs es nicht gleichgültig sei, ob man von vornherein mit h. Lsgg. arbeitet, oder ob man die in der Kälte bis zum Verschwinden der roten Färbung mit S. versetzte Lauge zum Kochen bringt und die sd. Lsg. dann bis zum endgültigen Verschwinden der roten Farbe weiter titriert. Diese Angabe SCHMATOLLA's trifft, wie Vf. ausführt, nur dann zu, wenn man die siedendheifs bis zum Verschwinden der

roten Farbe titrierte Lsg. nicht wenigstens noch einige Minuten weiter kocht. Thut man dies, so wird man in beiden Fällen gleiche Resultate erhalten. Vf. giebt, wenn in der Siedehitze längere Zeit titriert werden mufs, Cochenilletinktur bei den gewöhnlichen Mineralsäuren u. empfindlicher Lackmustinktur bei den organischen SS. vor dem Phenolphtaleïn den Vorzug. (Pharm. Ztg. **46**. 474. 12/6.) DÜSTERBEHN.

J. **Cavalier**, *Acidimetrie der Phosphorsäure durch Baryt, Strontian und Kalk.* Benutzt wurden $^1/_{10}$- bis $^1/_{100}$n. Lsgg. der 3 Basen u. eine $^1/_5$n. Lsg. von H_3PO_4. Der Farbenumschlag von Methylorange tritt scharf nach Zusatz von $^1/_2$ Mol. Base zu 1 Mol. H_3PO_4 ein; er ist am besten in mittlerer Verd. ($^1/_{50}$n.) zu erkennen. Durch $^1/_{10}$n. Barytlsg. wird ein gelatinöser Nd. erzeugt, der durch Rühren wieder in Lsg. gebracht werden mufs, was bei Verwendung konzentrierterer Lsgg. nicht mehr möglich ist. Das Methylorange kann durch o-Nitrophenol ersetzt werden. — Bei weiterem Zusatz von Barytlsg. erfolgt, wenn der zunächst entstehende, gelatinöse Tribariumphosphatnd. genügend Zeit hat, in das krystallinische Dibariumphosphat überzugehen, der Farbenumschlag des Phenolphtaleïns scharf nach Zusatz von 1 Mol. Base zu 1 Mol. H_3PO_4. Bei Verwendung von konz. Lsgg. empfiehlt es sich, das Methylorange gegenüber neutrale Fl. bis zum Erscheinen des Nd. zu kochen u. die Titration in der h. Fl. zu Ende zu führen. $^1/_{10}$n. Strontianlsg. wirkt wie Barytlsg.; verdünntere Lsgg. sind besser zu vermeiden. Mit Kalkw. läfst sich die gleiche Titration nicht gut ausführen. — Ist bei der Titration durch eine dieser 3 Basen im Augenblick des Farbenumschlags des Phenolphtaleïns der Nd. nicht völlig krystallinisch, so wird die Titration ungenau. Das Gleiche ist der Fall, wenn man rasch übersättigt und den Alkaliüberschufs zurücktitriert. Bei Barytw. erfolgt der Farbenumschlag in diesem Fall je nach dem Verdünnungsgrade der Lsgg. nach Zusatz von 1,08 bis 1,25 Mol., bei Strontianlsg. nach Zusatz von 1,30 bis 1,40 Mol. und bei Kalkw. nach Zusatz von 1,40 bis 1,52 Mol. Base. Verwendet man $^1/_{100}$n. Kalkw. und läfst dasselbe ohne besondere Vorsichtsmafsregeln zufliefsen, so kann man die Phosphorsäure mit mäfsiger Schärfe titrieren; der Farbenumschlag des Phenolphtaleïns zeigt in diesem Fall die Sättigung sämtlicher 3H-Atome der H_3PO_4 an. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1330—31. [3/6.*].) DÜSTERBEHN.

E. **Dowzard**, *Eine Modifikation von Gutzeit's Probe auf Arsen.* (J. Chem. Soc. London **79**. 715—18. 3/6. — C. **1901**. I. 1177.) FAHRENHORST.

Martin Rohmer, *Jodometrische Bestimmung der Antimonsäure und mafsanalytische Bestimmung des Antimons neben Zinn.* Ähnlich wie die Arsensäure (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 33; C. **1901**. I. 475), läfst sich auch die *Antimonsäure* bei Ggw. von HBr in salzsaurer Lsg. durch SO_2 leicht und vollständig reduzieren. Die erkaltete Fl. wird dann mit Weinsäure versetzt, mit $NaHCO_3$ neutralisiert u. mit Jodlsg. titriert; die Resultate fallen sehr genau aus. — Die *Oxydation des Antimontrioxyds zu Antimonsäure mittels Jod*, welche, wie FRESENIUS gezeigt hat, nur richtige Resultate giebt, wenn man das schwer zu beobachtende, erste Eintreten einer rötlichen, beim Umrühren kurze Zeit bestehen bleibenden Färbung als Endrk. gelten läfst, ist einfacher wie folgt ausführbar: Zu der mit $NaHCO_3$ neutralisierten Antimonlsg. setzt man etwa 1 ccm einer $^1/_{20}$-normalen Jodlsg. im Überschufs hinzu; nach dem Vermischen der gelb gefärbten Fl. mit Stärkelsg. läfst man eine der Jodlsg. entsprechende Na-Thiosulfatlsg. hinzufliefsen, bis die anfangs rosaviolette Fl. farblos geworden ist. Eine auf K-Jodat eingestellte Jodlsg. zeigte hierbei genau die gleiche Menge Sb an, welche auf gewichtsanalytischem Wege gefunden worden war. — Da das *Zinn* auch bei Ggw. von HBr durch SO_2 nicht reduziert wird, kann man es auf diesem Wege neben Sb bestimmen; zu berücksichtigen ist jedoch, dafs die Oxydation des Sb_2O_3 zu Antimonsäure mittels Chlor durch Anwesenheit von Zinn verzögert wird, wenn die Lsg.

nicht sehr große Mengen (10—20 g) Weinsäure enthält. Völlig scharf gelingt die Bestimmung des Sb neben Sn, wenn man das Gemisch der Sulfide mit $KClO_3$ + HCl l., nach dem Wegkochen des Cl 1 g KBr, sowie wss. schweflige S. hinzufügt und bis zur Entfernung der letzteren kocht; nach dem Erkalten giebt man dann viel Weinsäure hinzu und titriert wie oben. — *Legierungen von Antimon-Zinn-Arsen* werden in Salzsäure + $KClO_3$ gel., das Cl fortgekocht, nach Zugabe von KBr das Arsen durch Destillieren im Strom von H_2S und HCl entfernt und im Rückstande nach dem Zufügen von viel Weinsäure u. Neutralisieren mit $NaHCO_3$ das Antimon mit Jod titriert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1565—68. 8/6. [13/5.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

T. Sollmann, *Nachtrag zu der vorläufigen Mitteilung: „Über eine neue Zuckerreaktion“.* Die vom Vf. (Centr.-Bl. f. Physiol. **15**. 34; C. **1901**. I. 1245) beschriebene Zuckerrk. beruht nicht darauf, daſs das Co oder Ni mit dem Zucker in Rk. tritt; die erhaltene Färbung resultiert vielmehr einfach aus dem Zusammenwirken der Nüancen der MOORE'schen Rk. mit der Farbe der alkal. Co- oder Ni-Seignettesalzlsg. (Centr.-Bl. f. Physiol. **15**. 129. 8/6. [24/5.].) BURIAN.

C. A. Browne jr. und **C. P. Beistle**, *Die vollständige Analyse von Futtermaterialien.* Die Vff. führten ihre Analysen im wesentlichen nach dem von SHERMAN (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 291; C. **97**. I. 1019) angegebenen Schema aus und beleuchten in der vorliegenden Arbeit die Schwierigkeit, eine exakte und vollständige Analyse der Futtermaterialien auszuführen; sie führen diese zum großen Teil auf das Verhalten der *Pentosane* zurück, deren Menge während der Analyse beständig zurückgeht, und welche selbst nach der Hydrolyse mit Schwefelsäure in geringer Menge noch im Rückstand zurückbleiben, zum Teil aber auch darauf, daſs den doch immerhin willkürlich angenommenen Faktoren bei der Berechnung des Proteïns u. der Pentosen nicht bei jedem Futtermaterial gleicher Wert zukommen kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 229—36. 5/3. [April.] Agrikult. Exper. Stat. Pennsylvania.) RUFF.

K. B. Quinan, *Eine neue Methode zur Bestimmung der löslichen Nitrocellulose in Schieſsbaumwolle und rauchlosem Pulver.* Das wesentliche der neuen Methode beruht in der Verwendung einer Zentrifuge, um das lästige Abfiltrieren der ungel. bleibenden Nitrocellulose aus der kolloidalen A.-Ä.-Lsg. möglichst abzukürzen. Es läſst sich eine Analyse in 1—2 Stdn. ausführen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 258—64. 28/2. [April.].) RUFF.

W. Garsed u. **J. N. Collie**, *Über die Bestimmung des Cocains und das Dijodococainjodhydrat.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1901**. I. 1178.) *Dijodococainjodhydrat*, F. 161°, aus A. krystallisiert. (J. Chem. Soc. London **79**. 675—81. 3/6. Research Laboratory of the Pharmaceutical Society.) FAHRENHORST.

Lindet, *Neues Verfahren zur Bestimmung des Fettes in den Molkereiprodukten.* (Ind. Laitière; Milch-Ztg. **30**. 355—56. 8/6. — C. **1900**. I. 1108.) PROSKAUER.

Technische Chemie.

P. F. Trowbridge, *Notizen über Zuckerrüben.* Die Abhandlung beschäftigt sich mit der in den Rübenzuckerfabriken von Michigan üblichen Untersuchungsmethoden für die Bewertung der *Zuckerrüben*, und zwar 1. mit der Bestimmung des Gewichtsabgangs beim Reinigen der Rüben, 2. der Analyse der Proben (Zucker im Saft), 3. dem Faktor, welcher das Verhältnis des Zuckers im Saft zu dem Zucker in den

Rüben angiebt, 4. dem Verf., diesen Faktor zu bestimmen (dieser Faktor, welcher bisher besonders in Deutschland, zu 0,95 angenommen wurde, ist nach Vf.'s zahlreichen Bestimmungen im Mittel 0,92), 5. mit den Schwankungen des Zuckergehaltes bei Rüben, welche anscheinend unter denselben Bedingungen gewachsen sind, 6. mit vergleichenden Verss. über die analytischen Resultate bei der Digestion der Proben mit h. A. und mit h. W., 7. mit der Frage nach dem an Zucker reichsten Teil der Rüben (oberer Teil 10,9%, unterer Teil 11,7%, mittlerer Teil 12,2% Zucker. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 216—23. 8/1. Univ. Michigan.) Ruff.

F. Wallenstein, *Margarine, welche bräunt und schäumt.* (Vergl. Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 8. 60. 82; C. **1901**. I. 1020. 1250.) M. Poppe umgeht das Bernegau'sche Patent und seine eventuellen Unannehmlichkeiten dadurch, dafs er zum Bräunen der Margarine gewisse in Fett l. Substanzen benutzt, die sich im Getreide (am besten Weizen oder Roggen) und im gebackenen Brot finden. Dieselben werden den bei niederer Temperatur getrockneten Materialien mit Sesamöl — dieses Extraktionsmittel ist aus verschiedenen Gründen am praktischsten — entzogen und davon der Margarine so viel zugesetzt, dafs sie beim Braten die gewünschte Bräunung zeigt. In der nach diesem Verf. bereiteten Margarine bräunen sich nicht nur die Käse- und Sahnenbestandteile, sondern auch das überstehende Fett in seiner ganzen M. Eine solche Margarine erzeugt auch einen gewissen Bratduft, der an die verwendeten Mehl- und Brotstoffe beim Backen erinnert. — Vf. zieht aus seiner Besprechung der verschiedenen bekannten Verff. zur Herst. einer bräunenden und schäumenden billigen Margarine den Schlufs, dafs diese Frage ihre beste Lsg. wohl bisher noch nicht gefunden hat. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 8. 112 bis 113. Juni.) Roth.

R. Pollatschek, *Buchdruckerschwärze.* Skizze über Fabrikation und Export. Der deutsche Export an Druckerschwärze nimmt zusehends nach allen Ländern zu, nur in England u. den Vereinigten Staaten vermag die deutsche Buchdruckerschwärze nicht zu konkurrieren, da diese Staaten über billigere Rohmaterialien (Rufse u. Firnisse) als Deutschland verfügen. Die zu billigeren Farbsorten verwendeten Teer- u. Teeröl-(Naphtalin-)rufse werden in Deutschland produziert und auch exportiert; bessere Rufssorten sind deutsche Ölrufse u. vor allem die aus den Vereinigten Staaten bezogenen amerikanischen Gasrufse. Als Firnisse werden benutzt die sogen. Harzfirnisse (Lsgg. von Harz in Mineralöl und Harzöl) für die billigen, und lithographische Firnisse, d. h. reine Leinölfirnisse, für die besseren Farben. Der Druckerschwärze setzt man noch unter Umständen Sikkative, Kopal- u. Bernsteinfirnisse und -lacke, bezw. Berlinerblau, Krapplack, Nigrosin etc. zu. Die wichtigste Prozedur der Fabrikation ist die Verreibung der vorgemischten Materialien, u. soll eine gute Schwärze beim Hinüberstreichen mit der Farbspachtel auch nicht die geringste Unebenheit zeigen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 8. 115—16. Juni.) Roth.

Charles F. Mabery, *Zusammensetzung des Texaspetroleums.* Es handelt sich um ein Öl aus der frisch erschlossenen Lucasquelle in Jefferson County, Texas. Dasselbe enthält in den Fraktionen 130—135°, 155—160° und 190—195° Kohlenwasserstoffe der Zus. $C_{12}H_{22}$, $C_{14}H_{26}$ und $C_{16}H_{30}$, also Glieder der Reihe C_nH_{2n-2}. Dieselben zeigen aber nicht die Eigenschaften ungesättigter Verbb., und nimmt Vf. zur Erklärung ihrer Zus. das Vorhandensein eines doppelten Methylenrings an. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 264—67. 9/2. [April.] Case School of appl. Sc.) Ruff.

K. Charitschkoff, *Die nächste Frage der Leuchtöltechnik.* Um mit Petroleum gröfsere Leuchtkraft zu erzielen, kommt es, neben der richtigen Konstruktion der Petroleumleuchtapp., vor allem darauf an, dafs die Erdöle eine gröfsere Beständig-

keit bei hohen Temperaturen erhalten u. von den leicht dissociierenden Teilen befreit werden. Zur Bestimmung der Beständigkeit eines Petroleums, d. h. zur Ermittelung des Grades seiner Dissociationsfähigkeit benutzt Vf. einen sehr einfachen, von ihm selbst konstruierten App. Derselbe besteht aus einem viereckigen Sandbade, durch das längs den Diagonalen zwei kupferne Röhrchen von 17 cm Länge gezogen sind, die sich aufsen zu einem T-Rohr vereinigen, das in Verb. mit einem Kühler ist. In jedes kupferne Rohr wird ein gläsernes, sogen. Indizierrohr eingestellt, die an den Hals von Retorten, in denen das zu prüfende Petroleum sich befindet, befestigt werden. Die Glasröhren sind 23 cm lang mit einer lichten Weite von 2 mm; das Sandbad trägt noch ein Thermometer bis 300° C. Zur Ausführung der Bestimmung füllt man die Retorte mit 5 g Petroleum, wärmt das Sandbad auf 275° vor und destilliert dann höchst vorsichtig in ca. 15 Minuten unter Vermeidung jeder Zers. das Petroleum, wobei ein Rückstand von etwa $^1/_2$ ccm hinterbleibt. Je nach der Dissociationsfähigkeit des gebrauchten Petroleums beobachtet man alsdann in dem herausgenommenen Indizierrohr a) feste schwarze Flecke, b) braune Flecke, c) eine Reihe schwarzer, feiner, punktartiger Flecke, d) matte Flecke oder e) Abwesenheit jeglicher Flecke. Die Indizierrohre können nach dem Abspülen mit Ä., Einstellen in h. Chromlsg. und nach dem Austrocknen wieder gebraucht werden. Aus der Unters. von etwa 50 Erdölen aus Baku u. Grosny im Indizierrohr zieht Vf., unter Berücksichtigung der sonst üblichen Prüfungsmethoden, folgende Schlüsse: 1. Der Dampf aller Naphtaprodd. beginnt schon bei 250° sich zu zersetzen. Die Zers. ist besonders gut beim Rohpetroleum wahrzunehmen, so dafs sich der neue Petroleummesser bei der Prüfung auf die Qualität des Petroleums überhaupt bewähren dürfte. — 2. Petroleum, das gut die üblichen Prüfungen besteht, hält öfters nicht die Probe im Petroleummesser aus. — 3. Die Eigenschaft, im Rohre Flecken zu bilden, hängt nicht nur von der Raffination, sondern viel mehr von der Zus. ab. Die Verss. zeigen, dafs, je weniger hochsdd. Bestandteile vorhanden sind, desto weniger Flecken gebildet werden. — 4. Petroleum, das diesen Vers. nicht aushält, kann nicht durch wiederholte Reinigung, sondern nur durch eine neu vorgenommene Dest. verbessert werden. — Die jetzigen Petroleumkontrollmethoden müfsten daher in diesem Sinne erweitert werden, um ein Petroleum zu prüfen, das zu Leuchtzwecken in vielkerzigen Lampen ohne Docht dienen soll. Um ein derartiges Leuchtöl fabrikmäfsig zu gewinnen, müfste man alle leicht dissociierbaren Teile des Petroleums durch kürzeres oder längeres Erwärmen der Petroleumdämpfe, die durch eine Reihe bis auf 275—300° erhitzte Resipienten oder Röhren durchgeleitet werden, entfernen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 8. 113—15. Juni.) ROTH.

Joh. Körting, *Wassergas im Vergleich mit anderen brennbaren Gasen.* Wenn man feste Brennstoffe unter beschränkter Luftzufuhr so verbrennt, dafs in den entstehenden Gasen noch eine möglichst grofse CO-Menge verbleibt, so dafs dieselben noch weiter verbrannt werden können, so erhält man das *Generatorgas* (*Siemensgas*). Mischt man der Verbrennungsluft Dampf zu, so empfängt das Generatorgas einen Zusatz von H; es entsteht das sogenannte *Kraftgas* (*Dowson-*, *Misch-*, *Halbwassergas*). Leitet man durch vorher glühend gemachten festen Brennstoff Wasserdampf, so entsteht das sog. Wassergas. Am geeignetsten für die Darst. von Generatorgas, Kraftgas und Wassergas sind C-reiche Brennstoffe (Koks, Holzkohle, Anthracit). Sämtliche erwähnten Gase sind mehr oder weniger giftig; am gefährlichsten ist das Wassergas wegen seines hohen Gehaltes an CO und seiner Geruchlosigkeit. Das Kraft- und Generatorgas machen keinen Anspruch darauf, in Städten als Leucht-, Heiz- und Kraftmittel gebraucht zu werden; ihre Verwendung bleibt auf Fabriken etc. beschränkt. Die Hitzeentw. beim Verbrennen wird beim Wassergas zu 2700—2800° C., beim Leuchtgas zu 2300—2400° C., beim Kraftgas zu ca. 2000° C. u. beim Generatorgas noch

etwas weniger angegeben. Wegen dieser Eigenschaft eignet sich das Wassergas für Auerlicht vortrefflich. Der Verbrauch eines Auerbrenners an Wassergas wird im Mittel zu 150 l. pro Std. bei 75 HK. angegeben (für Leuchtgas für 56 HK. 100 l). Kraftgas und Generatorgas kommen für Auerlicht nicht in Betracht, sie scheiden für Leuchtzwecke völlig aus (2 l für 1 HK gegen 1,8 l).

Der Heizwert des Leuchtgases beträgt 4800—5100 WE. im cbm; Wassergas 2300 bis 2600 WE., Kraftgas 1100—1400, Generatorgas 800—1000 WE. Die Carburierung des Wassergases geschieht vielfach mit Petroleumrückständen. — Die Leuchtendmachung durch Bzl. scheint ziemlich wertlos zu sein, hierzu tritt noch als Nachteil ein, daſs sich das Bzl. in den Rohrleitungen abscheidet und damit die Leuchtkraft wieder schwindet. Andererseits neigt derartiges Gas beim Brennen zur Ruſsbildung.

Vf. beschreibt die verschiedenen Wassergasverff. und legt den Wert der erzeugten Prodd. dar im Vergleich zum Steinkohlenleuchtgas und Kraftgas; derselbe kommt dabei zu folgenden Schlüssen: Handelt es sich um die Herstellung von eigenen, nur für Kraftzwecke zu benutzenden Anlagen, so vermag das Wassergas das Kraftgas nicht zu ersetzen. Für letzteres sprechen die bessere Ausnutzung des Brennstoffes, die sehr viel einfachere Behandlung und die Billigkeit der Anlage. Handelt es sich um die Erzielung sehr hoher Temperaturen für gewerbliche Zwecke, so nimmt das Wassergas die erste Stelle ein und ist für manche Zwecke geradezu unersetzlich. Hat man jedoch die höchsten Temperaturen nicht nötig, so verdient das Kraftgas den Vorzug. Für städtische Beleuchtungen ist das Steinkohlenleuchtgas noch immer am Platze, und es ist ausgeschlossen, daſs das Wassergas carburiert oder rein unter deutschen Verhältnissen das Leuchtgas verdrängt. Die Wassergasanlagen können als vortreffliche Aushilfe auf den jetzigen Leuchtgasanstalten dienen, wenn Arbeitsschwierigkeiten entstehen, da man mit ersteren zur Not mit einer ungeübten Bedienung zu arbeiten vermag; ferner wenn die städtischen Verwaltungen zu lange gezögert haben, ihre Leuchtgasanlagen entsprechend zu vergröſsern, dann bei Platzmangel und endlich, wenn der Koks schlecht verwertbar ist. (J. f. Gasbel. **44**. 353 bis 357. 374—77. 18. u. 25/5. Linden-Hannover.) PROSKAUER.

H. Strache, *Bemerkungen zu vorstehendem Artikel des Herrn Joh. Körting Wassergas im Vergleich mit anderen brennbaren Gasen.* (Vergl. vorstehendes Referat). Vf. betont, daſs die Annahmen KÖRTING's bezüglich der Erträgnisse aus den Nebenprodd. der Steinkohlengasfabrikation nicht den in den letzten Jahren thatsächlich obwaltenden Verhältnissen entsprechen. Durch noch zu veröffentlichende Zusammenstellungen wird Vf. beweisen', daſs man das Wassergas billiger zu erzeugen vermag, als das Steinkohlengas. Das Wassergas-Auerlicht kostet nach den vom Vf. in Gemeinschaft mit JAHODA ausgeführten Messungen nur $^1/_3$ des Steinkohlen-Auerlichtes. Neben anderen, namentlich die STRACHE'schen Wassergasanlagen betreffenden Richtigstellungen, berührt Vf. schlieſslich die Giftigkeitsfrage. Das Wassergas-Auerlicht produziert weit weniger schädliche Verbrennungsprodd. — nur die Hälfte der CO_2-Menge — als das Steinkohlengas-Auerlicht. Bei der immer gröſser werdenden Notwendigkeit, Ruſs und Rauch zu vermeiden, ist gerade das Wassergas dazu berufen, groſse Dienste zu leisten. (J. f. Gasbel. **44**. 377—80. 25/5. Wien.) PROSKAUER.

Bibliographie.

Bericht über die chemischen Industrien auf der Weltausstellung zu Paris 1900. Herausgegeben von dem K. K. Österreichischen Generalkommissariate. Wien 1901. 4. III u. 68 SS. Mark 2.

Dupré, A., and Hake, H. W., Short Manual of inorganic Chemistry. 3. edition, re-written, with special reference to periodic law. London 1901. 8. 408 pg. with illustrations. cloth. Mark 9,40.

Encyclopédie universelle des Industries tinctoriales et des Industries annexes (teinture, impression, blanchiment, apprêts), publiée sous la direction de **J. Garçon.** Fascicule 1: Introduction et plan général, par J. Garçon. Paris 1901. 8. 29 pg.

Fischer, O., Chemische Studien über die Alkaloide der Steppenraute (Peganum harmala). Erlangen (Pr. Luitp.-Festschr.) 1901. 4. Mark 0,80.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Kl. 12i. Nr. 121906 vom 25/1. 1900. [28/6. 1901].

Hans Brieglieb, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid unter Erhitzung der Kontaktkörper.* Verwendet man bei der Darst. des *Schwefelsäureanhydrids* aus schwefliger S. die Oxyde von Eisen, Kupfer oder Chrom als Kontaktmassen, so muſs man die Temperatur des Kontaktraumes durch Zufuhr äuſserer Wärme steigern. Dies geschieht gemäſs vorliegender Erfindung dadurch, daſs man die Erhitzung der Kontaktkörper durch Verbrennen von wasserstofffreiem, festem oder gasförmigem Brennmaterial, z. B. Koks, Anthracit, Holzkohle oder Kohlenoxyd, im Kontaktraum selbst bewirkt. Bei Anwendung von eisenoxydhaltigen Kontaktkörpern muſs die Temperatur auf Silberschmelzhitze gehalten werden; hierzu ist eine, je nach der Temperatur der schwefligen S. verschiedene, jedoch geringe Menge von Brennstoff erforderlich. Die geringe Menge der entstehenden Kohlensäure ist ohne Nachteil für die Schwefelsäurebildung.

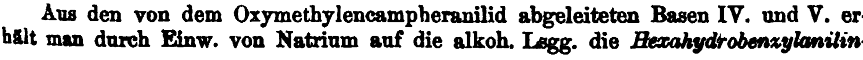
Kl. 12n. Nr. 121744 vom 30/11. 99. [21/6. 1901].

Karl Wülfing, Old Charlton (Kent, London, England), *Verfahren zur Darstellung von Eisenoxyduloxyd und Chlorammonium aus Eisenchlorürlaugen.* Die Eisenchlorürlaugen, welche beim Reinigen des Eisenblechs mittels Salzsäure als lästiges Abfallprod. erhalten werden, verwertet man unter Gewinnung von tiefschwarzem, eisenoxydhydratfreiem, beständigem, magnetischem Eisenoxyduloxyd, welches seiner Feinheit wegen für viele industrielle Zwecke brauchbar ist, und von eisenfreiem Chlorammonium, indem man die Laugen mit Eisenabfällen zur Trockne verdampft, den Rückstand (neutrales Eisenchlorür) in W. löst, mit Ammoniak teilweise sättigt, rührt oder Luft einleitet und erhitzt, nochmals mit etwas Ammoniak versetzt, das ausgeschiedene Eisenoxyduloxyd von der Chlorammoniumlsg. durch Filtration trennt und aus dem Filtrat das Chlorammonium auskrystallisiert.

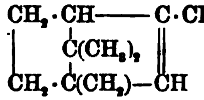
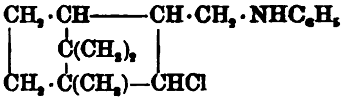
Kl. 12o. Nr. 121976 vom 24/12. 99. [26/6. 1901].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Hexahydrobenzylaminbasen.* Die nach dem Verf. des Patents 119 879 (C. **1901.** I. 1025) erhältlichen *Tetrahydrobenzylaminbasen* (I.) und *Halogenhexahydrobenzylaminbasen* (II.) gehen beim Behandeln mit reduzierenden Agenzien in *Hexahydrobenzylaminbasen* von der Formel III. über.

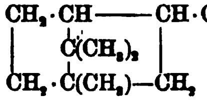
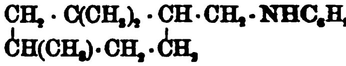
I. II. III.



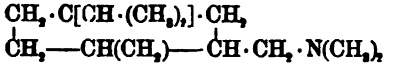
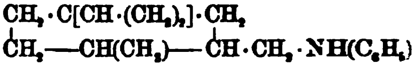
Aus den von dem Oxymethylencampheranilid abgeleiteten Basen IV. und V. erhält man durch Einw. von Natrium auf die alkoh. Lsgg. die *Hexahydrobenzylanilin-*

IV.  V. 

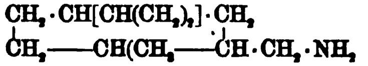
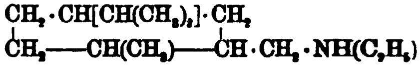
base (VI.), ein farbloses, dickes Öl, Kp_{20}. 220°. In analoger Weise entsteht aus *T* *methyltetrahydrobenzylanilin* und aus *Trimethylchlorhexahydrobenzylanilin* das *T* *methylhexahydrobenzylanilin* (VII.), ein farbloseses, dickes Öl, Kp_{15}. 190°. Das

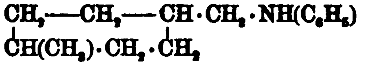
VI.  VII. 

dem *Isopropylmethyloxyhexahydrobenzyldimethylamin* durch Einw. von Phosphorpen chlorid darstellbare *Isopropylmethylchlorhexahydrobenzyldimethylamin* (ein farblo Öl) liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in Eg.-Lsg. das *Isoprop* *methylhexahydrobenzyldimethylamin* (VIII.), ein farbloses, coniinartig riechendes Kp_{15-16}. 118—120°. Das aus dem *Isopropylmethylchlorhexahydrobenzylanilin* dar stellte *Isopropylmethylhexahydrobenzylanilin* (IX.) ist ein farbloses Öl, Kp_{22}. 21

VIII.  IX. 

Aus *Isopropylmethyltetrahydrobenzylamin* u. aus *Isopropylmethylchlorhexahydrobenz* *amin* entsteht das *Isopropylmethylhexahydrobenzylamin* (X.), ein farbloses, coniinar riechendes Öl, Kp. 226—228°. Das aus *Isopropylmethylchlorhexahydrobenzyläthylam* dargestellte *Isopropylmethylhexahydrobenzyläthylamin* (XI.) ist ein farbloses Öl, K

X.  XI. 

XII. 

135—140°. Aus Methylchlorhexahydrobenzylanilin entsteht *Methylhexahydrobenz* *anilin* (XII.), ein farbloses Öl, Kp_{20}. 195°. Die Hexahydrobenzylaminbasen sollen Vorprodd. für die Darst. von Riechstoffen dienen.

Kl. 12q. Nr. 121835 vom 27/3. 1900. [21/6. 1901].
(Zus.-Pat. zu Nr. 116 942 vom 24/5. 99.; vergl. C. **1901**. I. 150.)

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Redukti* *von Azokörpern*. Das im Hauptpatent für die Reduktion von Nitrokörpern b schriebene Verf. läfst sich zur Reduktion von Azokörpern verwerten, wenn m die Zinn- oder indifferente Kathode vorher mit einer Schicht Zinnschwamm überzie die Temperatur im Kathodenraum bis 60° hält und mit niederen Stromdichten, in der Patentschrift 116942 angegeben, arbeitet. Die Formierung der Kathode ka man umgehen, wenn man bei Beginn der Elektrolyse eine verhältnismäfsig gerin Menge elektrolytisch gefälltes, pulverförmiges Zinn zusetzt. Gegenüber der üblich Reduktion mit Zinn und Salzsäure u. darauf folgenden Reduktion durch Elektroly bietet das vorliegende Verf. wesentliche Vorteile. Bei der Elektrolyse von zin chloridhaltigen Reduktionslaugen — u. solche werden bei der üblichen Reduktio methode mit Zinn u. Salzsäure stets erhalten — gehen erstens 20% der Stromarbe verloren. Dazu kommt, dafs die Zinnchloriddoppelsalze der Amine in der Reg recht wl. sind, sie fallen daher aus dem Reduktionsgemisch aus, so dafs dasselb um es der Elektrolyse zugänglich zu machen, erst wieder durch gröfsere Wasse mengen verdünnt werden mufs. Mit dieser Verdünnung ist aber natürlich neben d

Unbequemlichkeit der Apparatur wieder ein Spannungsmehrverbrauch verknüpft. Das neue Verf. vermeidet diese Schwierigkeiten, denn trotz der Anwesenheit einer nur kleinen Menge Zinn und des Säureüberschusses verläuft die Rk. immer nur bis zur B. von Zinnchlorür, woraus der elektrische Strom sofort unter vollkommener Ausnutzung der Stromenergie wieder metallisches Zinn abscheidet. Es kommt in keinem Stadium des Prozesses zur Ausscheidung von Zinnsalzen oder zur B. des schlecht elektrolysierbaren Zinnchlorids. Zum Schlusse der Operation finden sich im Reaktionsraume die zinnfreien salzsauren Amine in tadelloser Reinheit vor.

So geschieht z. B. die Darst. von *Phenylendiamid* aus *p-Amidoazobenzol* u. die des *Amido-β-naphtols* aus *Orange II* glatt gemäfs dem Verf. des Hauptpatents unter Beimengung einer geringen Menge elektrolytisch gefällten, pulverförmigen Zinns zu der aus einer salzsauren Lsg. von salzsaurem Amidoazobenzol bestehenden Kathodenfl. u. unter Verwendung verd. Schwefelsäure als Anodenfl., einer anodisch indifferenten Anode u. einer Zinn- oder indifferenten Kathode.

Kl. 12q. Nr. 121899 vom 24/11. 99. [22/6. 1901].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Azo- und Hydrazoverbindungen.* Das Verf. stützt sich auf die eine Beobachtung, dafs man, im Gegensatz zu der bisher ganz allgemein verbreiteten Ansicht, der zu reduzierende Körper müsse sich in Lösung befinden (vgl. HÄUSSERMANN, Chem. Ztg. **1893**. 9 u. 209, u. ELBS, ebenda; ferner STRAUB, DRP. 79731, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. R. 519 u. C. **95**. I. 1093 und DRP. 100234, C. **99**. I. 720) auch ohne besondere Lösungsmittel, wie Alkohol, Nitrokörper, in glatter Weise in Azo- und Hydrazoverb. überführen kann. Als Kathodenlauge dient eine alkal. Lösung irgend eines Metalles, bezw. Metalloxyds, wie Zink, Zinn, Blei etc., welcher der zu reduzierende Nitrokörper zugesetzt wird, z. B. eine Bleinitratlsg., welche mit so viel Ätznatron versetzt ist, bis der anfangs gebildete Niederschlag wieder in Lösung gegangen ist. Als Kathode kann man entweder dasjenige Metall, dessen alkal. Lsg. den Elektrolyten bildet, verwenden, oder auch Eisen, Nickel, Platin etc. Die Anode, durch ein Diaphragma von der Kathode getrennt, besteht aus Kohle, Platin etc., je nach der Natur der Anodenlauge, als welche man eine Lsg. von Soda, Natriumsulfat oder Natriumchlorid verwenden kann. Im letzteren Falle wird dann gleichzeitig mit der Reduktion an der Kathode an der Anode Chlor entwickelt, so dafs sich die Stromkosten auf zwei Produkte verteilen. Die Kathodenstromdichte kann sehr verschieden sein, doch empfiehlt es sich, dieselbe nicht zu niedrig zu wählen. Durch ein kräftiges Rührwerk wird die Kathodenlauge in beständiger starker Bewegung gehalten. Da sich, besonders bei Anwendung einer höheren Kathodenstromdichte, der Elektrolyt stark erwärmt, so ist es nötig, durch geeignete Kühlvorrichtungen eine etwaige Verflüchtigung des betreffenden Nitrokörpers zu verhindern. Während der Elektrolyse scheidet sich ein Teil des in Lsg. befindlichen Metalles schwammig bis pulverig an der Kathode ab. Nach Beendigung der Elektrolyse wird dieses abgeschiedene Metall in SS. gelöst und wandert dann wieder in den Elektrolyten zurück. Je nachdem man Azo- oder Hydrazoverbb. herstellen will, wird die Elektrolyse früher oder später unterbrochen. Die zur Reduktion nötige Zeit mufs bei jedem einzelnen Nitrokörper empirisch festgestellt werden. Die betreffenden Azo-, bezw. Hydrazokörper werden auf bekannte Weise isoliert.

Kl. 12q. Nr. 121900 vom 1/12. 99. [25/6. 1901].
(Zus.-Pat. zu Nr. 121899 vom 24/11. 99.; vgl. vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Azo- und Hydrazoverbindungen.* Das Verf. des Hauptpatents wird dahin abgeändert, dafs bei Verwendung von solchen Kathodenmetallen, deren Oxyde (z. B. Bleioxyd) in Alkali l. sind, die Reduktion aromatischer Nitrokörper zu Azo- u. Hydrazoverbb. auch ohne Zusatz von alka-

lischen Lsgg. von Metalloxyden stattfindet. In diesem Falle wird als Kathodenlauge aufser dem Nitrokörper nur eine wss. Lsg. von Ätzalkalien verwendet. Selbstverständlich läfst sich das Ätzalkali auch durch alle diejenigen Alkaliverbb. (z. B. Kochsalz) ersetzen, aus denen durch den elektrischen Strom an der negativen Elektrode Ätzalkali entsteht.

Kl. 22a. Nr. 122065 vom 15/5. 1892. [28/6. 1901].
(Zus.-Pat. zu Nr. 118655 vom 2/4. 92.; C. **1901**. I. 656.)
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von sekundären Disazafarbstoffen aus p-Tolyl-α_1-α_4-naphtylaminsulfosäure.* Die gemäfs dem Hauptpatent an letzter Stelle benutzte α_1-α_4-Phenylnaphtylaminmonosulfosäure wird durch die *p-Tolyl-α_1-α_4-naphtylaminmonosulfosäure* (vgl. Patentschrift 71158; Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. R. 1027; C. **94**. I. 255) ersetzt. Als besondere Ausführungsform sind Kombinationen erwähnt, welche man erhält, wenn an erster Stelle die Diazoverbb. von Anilin, α- u. β-Naphtylamin, p-Nitranilin, m-Amidobenzolsulfosäure, Amidosalicylsäure, α_1-α_2- u. β_1-β_2-Naphtylaminsulfosäure verwendet werden.

Kl. 22a. Nr. 122066 vom 11/7. 1895. [28/6. 1901].
(Zus.-Pat. zu 118655 vom 2/4. 92.; früheres Zus.-Pat. 122065, vorstehend.)
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von sekundären Disazofarbstoffen aus α_1-α_4-Alkylnaphtylaminsulfosäure.* Bei der Darst. blauer licht- und walkechter sekundärer Disazofarbstoffe gemäfs den Patenten 118655 (C. **1901**. I. 654) u. 122065 (vorstehend) kann man an Stelle der dort erwähnten Alphyl-α_1-α_4-naphtylaminsulfosäuren auch durch fette Alkyle substituierte α_1-α_4-Naphtylaminsulfosäure verwenden; kuppelt man *Alkyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäuren* mit den Diazoderivaten derjenigen Amidoazoprodd., welche man durch Einw. von Diazoverbb. auf α-Naphtylamin oder die sogen. Clève'schen α_1-β_3- und α_1-β_4-Naphtylaminsulfosäuren erhält, so entstehen blaue bis violette Wollfarbstoffe. Als Alkyl-α_1-naphtylamin-α_4-monosulfosäure ist die durch Alkalien von α_1-Naphtylamin-α_4-sulfosäure erhältliche *Methyl-* und die *Äthyl-α_1-α_4-naphtylaminsulfosäure* angegeben.

Kl. 40a. Nr. 121800 vom 14/3. 99. [19/6. 1901].
Frederick William Martino, Sharrow (Sheffield), u. **Frederic Stubbs**, Edegate (Sheffield), *Verfahren zur Fällung von Gold aus Chlorid- oder Bromidlösungen.* Um das Gold aus den bei dem *Permanganatprozefs* erhaltenen Chlorid-, bezw. Bromidlsgg. auszufällen, wird *Acetylen* durch dieselben hindurchgeleitet oder *Calciumcarbid* der Fl. hinzugefügt und so naszierendes Acetylen erzeugt; in beiden Fällen wird das Gold ausgeschieden. Ist freies Chlor oder Brom in den Goldlsgg., so wird dasselbe, durch Durchleitung eines Luftstromes, vorher entfernt, da es sonst durch Carbid oder Acetylen neutralisiert werden müfste! Eine kleine Menge etwa vorhandenen *Permanganats* wird durch das Carbid oder Acetylen augenblicklich zersetzt, u. die Goldausscheidung geht dann schnell vor sich! Durch Wärme kann das Verf. unterstützt werden. Die folgenden Gleichungen erläutern den Prozefs, je nachdem Chlorid oder Bromidlsgg., Acetylen oder Carbid zur Anwendung kommt:

1. $2AuCl_3 + 3C_2H_2 = Au_2 + 3C_2H_2Cl_2$. 2. $4AuBr_3 + 3C_2H_2 = Au_4 + 3C_2H_2Br_4$.
3. $2AuCl_3 + 3CaC_2 + 3H_2O = Au_2 + 3CaO + 3C_2H_2Cl_2$.
4. $4AuBr_3 + 3CaC_2 + 3H_2O = Au_4 + 3CaO + 3C_2H_2Br_4$.

Kl. 40a. Nr. 121801 vom 8/12. 99. [18/6. 1901].
Jules Léon Babé u. **Alexis Tricart**, Paris, *Verfahren zur Gewinnung von Zink aus zinkhaltigen Stoffen durch Destillation.* Dem Reduktionsgemisch von Zinkerz und Kohle wird Natriumcarbonat in bestimmtem Verhältnis (Zinkerz 1000, Soda 150, Kohle 150 g) zugesetzt, wodurch das Zink erheblich schneller zu extrahieren ist. Zinkreiche Erze werden direkt auf diese Weise auf Zink verarbeitet. Zinkarme

Erze werden dagegen zunächst, nachdem sie unter Zusatz von Soda und Kohle **brikettiert** sind, im Ofen auf **Zinkrauch** verarbeitet, welcher seinerseits, mit Kohle und Soda vermischt, bei der Destillation sein Metall viel leichter als das rohe gebrannte Erz abgiebt.

Kl. 40a. Nr. 122091 vom 15/5. 1900. [21/6. 1901].

F. Brünjes, Langelsheim a. Harz, *Verfahren zum Aufschliefsen von zink- und bariumhaltigen Kupferschlacken.* Die eine ziemlich konstante Verb. von Bariumsulfid mit kieselsaurem Zinkoxyd und freiem Zinkoxyd darstellenden Schlacken werden fein gemahlen mit 50—70% Natriumsulfat und 10—20% Reduktionskohle innig gemengt und im Sodaofen geglüht. Die Menge der Reduktionskohle mufs so bemessen sein, dafs etwa nur die Hälfte des angewandten Natriumsulfats zu Natriumsulfid reduziert wird. Sobald die anfänglich dünnflüssige Schmelze beginnt, breiartig zu werden, wird sie ausgezogen u. in geschlossenen Kästen unter Luftabschlufs erkalten gelassen.

Es treten bei der Schmelze folgende Rkk. auf: $BaS + Na_2SO_4 = BaSO_4 + Na_2S$; letzteres findet in der Schmelze freies ZnO vor: $ZnO + Na_2S = ZnS + Na_2O$; letzteres zerlegt das kieselsaure Zinkoxyd unter B. von Zinkoxyd, Natron u. Kieselsäure. Die der Schmelze zugesetzte Reduktionskohle reduziert Na_2SO_4 zu Na_2S. Nun bilden: $ZnO + Na_2O + Na_2S = ZnS + 2Na_2O$. Weiter bildet das in der Schlacke vorhandene Eisen die Doppelverb. von Eisen-Natriumsulfid.

Die Schmelze wird mit W. ausgelaugt, der Rückstand, aus Zinksulfid u. Bariumsulfat bestehend, findet, getrocknet und gemahlen, zur Herst. von Farbe (*Lithopone*) Verwendung. Setzt man der Schmelze so viel Kohle zu, dafs sämtliches Natriumsulfat reduziert wird, so läfst sich aus der Schmelze die Doppelverb. Barium-Eisen-Natriumsulfid auslaugen, und es bleibt fast reines Zinksulfid zurück, das auf Zink zu Gute gemacht wird.

Kl. 40b. Nr. 121802 vom 7/7. 99. [18/6. 1901].

Deutsche Magnalium-Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Aluminium-Magnesiumlegierungen mit überwiegendem Aluminiumgehalt durch Elektrolyse.* Die elektrolytische Abscheidung des Magnesiums geschieht aus feuerflüssigen Magnesiumhalogenverbb. (*Carnallit, Tachhydrit*) unter Anwendung einer **Kathode aus Aluminium-Magnesiumlegierung** anstatt der bisher gebräuchlichen Kathode aus Aluminium **allein**, wodurch die Temperatur der Schmelze niedriger (unter Rotglut) als sonst gehalten werden kann, da die Aluminium-Magnesiumlegierung viel niedriger schmilzt, als das reine Aluminium. Zur Aufrechterhaltung dieser Temperatur und je nach der Zus., welche die Legierung haben soll, wird während der Elektrolyse **Aluminium nachgetragen**. Dabei ist eine Herabführung der in den oberen Schichten des Regulus aufgenommenen Magnesiummengen nach dem Boden des Gefäfses möglich, wodurch eine **gleichmäfsige** Legierung erzielt wird. Aufserdem ist bei der niederen Temperatur auch die Gasabsorption wesentlich vermindert, was die an u. für sich schon erhebliche Widerstandsfähigkeit der Legierung gegen sekundäre chemische Einw. erhöht. Die **Gleichmäfsigkeit** der Legierung kann übrigens noch dadurch gefördert werden, dafs man das Schmelzgefäfs nur an seiner Bodenfläche erhitzt, so dafs also das flüssige Metall die Wärme indirekt auf den geschmolzenen Elektrolyten überträgt. Hierdurch wird eine lebhaftere Kreisbewegung des Metalls erzielt, weil die darüber stehende weniger h. Schmelze beständig kühlend auf die Oberfläche des Metalls einwirkt, so dafs die oberen Metallschichten herabsinken, während vom Tiegelboden h. Metall emporsteigt.

Kl. 53i. Nr. 121579 vom 17/11. 97. [19/6. 1901].

Jean Peeters, Schaerbeck b. Brüssel, *Verfahren zum Auswaschen von Hefe mit verdünnter Essigsäure zwecks Herstellung von Nährpräparaten.* Um der Hefe die **hauptsächlich bitter schmeckenden Stoffe** zu entziehen, wird die verd. Hefe durchgeseiht u. dann wiederholt mit W. gewaschen, welchem etwa $^1/_{1000}$ **Essigsäure**

zugesetzt ist. Die Wiederholung der Auswaschung richtet sich nach der Natur der Hefe und dem beabsichtigten Zweck; im allgemeinen wird eine viermalige Waschung unter Absetzenlassen und Entfernen der Waschfl. genügen, um die Hefe für die spätere Herst. von Nährpräparaten geeignet zu machen. Bei der bisherigen Verwendung von Waschwasser, welches Salzsäure, Schwefelsäure, Milchsäure, Citronensäure oder Weinsäure enthielt, findet kein gutes Absetzen der gewaschenen Hefe statt, so daſs das Entfernen der Waschfl. Schwierigkeiten macht. Bei Anwendung von Essigsäure besitzt der Absatz der Hefe auch das geringste Maſs, so daſs die Entfernung der Waschfl. schnell und vollständig erfolgen kann. Die Essigsäure hat ferner den Vorzug, der Hefe keinerlei spezifischen Geschmack zu geben, die Unreinigkeiten schnell aufzunehmen und festzuhalten, sowie keine Zersetzungen der Hefe zu veranlassen.

Kl. 53i. Nr. 121997 vom 6/6. 1900. [25/6. 1901].

Brat, Rummelsburg b. Berlin, *Verfahren zur Überführung von Leim in ein leicht lösliches, wenig klebendes und nicht gelatinierendes Nährpräparat.* Leim wird in wss. Lsg. unter Zusatz geringer Mengen SS. (Salzsäure, Schwefelsäure, schweflige S., Phorphorsäure) oder Alkalien (Soda) längere Zeit auf Temperaturen unter 100° (60—80, bezw. 90°) erwärmt, worauf die Lsgg. neutralisiert und nach Befreiung von dem durch die Neutralisierung entstehenden Salz (mittels Dialyse) zur Trockne gebracht werden. Man erhält ein poröses, leicht pulverisierbares Prod., welches ll. in k. W., in hohen Konzentrationen nicht gelatinierbar ist, welches zur Herst. von Krankenkost und für Volksernährung geeignet ist.

Kl. 80b. Nr. 121766 vom 15/5. 1900. [10/6. 1901].

Wilhelm Knabe, Warstein i. W., *Verfahren zur Herstellung eines dauernd plastisch bleibenden Modellierthons.* Dem Thon werden neben der bisher bereits zu gleichem Zweck gemachten Zumischung von Terpentin, Glycerin, Fette, Öle od. dgl. etwa 10—50% Vaseline oder Petroleumrückstände zugemischt.

Kl. 80b. Nr. 121896 vom 18/6. 99. [13/6. 1901].

Valdemar Kjeldsen, Beckum-Ennigerloh, *Verfahren zur Herstellung eines vermahlfähigen Rohgemenges für die Portlandcementfabrikation.* Um das für das Vermahlen und Zerkleinerung des Rohgemenges von Portlandcement zu Rohmehl oder Rohmischung notwendige Trocknen zu umgehen, wird das feuchte Rohgemenge mit einer geringen Menge gebrannten Kalkes versetzt. Der geringe Zusatz an gebranntem Kalk bindet während der Zerkleinerung das W. der Rohmaterialien (in gleicher Weise, wie man von dieser Eigenschaft des gebrannten Kalks bereits durch Zumischung zu Düngestoffen oder auch feuchten Schlackengranalien zwecks Trocknung, bezw. Trockenerhaltung seit langem Gebrauch macht) und giebt ein vermahlfähiges Gemenge.

Kl. 85a. Nr. 120589 vom 17/1. 1900. [1/6. 1901].

Charles Vogt, Mülhausen i. E., *Verfahren zum Imprägnieren von Flüssigkeiten mit Gasen, insbesondere mit Kohlensäure.* Die zu imprägnierende Fl. wird mittels einer Düse in Staub- oder Nebelform (an Stelle der mittels einer Brause bisher erzeugten Regenform) in den mit Gas (Kohlensäure) gefüllten Raum eingetrieben. Das Gemenge von Flüssigkeitsnebel u. Kohlensäure durchströmt sodann ein längeres, vielfach gewundenes Schlangenrohr und wird durch eine am Ende desselben befindliche Brause in ein Sammelgefäſs gespritzt, aus dem die gasgesättigte Fl. abgelassen werden kann.

Schluſs der Redaktion: den 24. Juni 1901.

Von R. FRIEDLAENDER & SOHN in Berlin, NW., Carlstr. 11
sind in sauberen und vollständigen Exemplaren zu beziehen:

Annalen d. Physik u. Chemie 1790—1895. Vollständige Reihe: Journal d. Physik v. Gren, Annalen d. Physik v. Gilbert, Poggendorff, Wiedemann, mit allen Supplem.-Bdn., Beiblättern u. Registern. Gutes Exemplar, in wohlerhaltenen Einbänden. ℳ 3600.—

Annales de Chimie et de Physique. Paris. Depuis le commencement en 1789 jusqu'en 1893 incl., les 6 séries avec toutes les tables, en 341 volumes. Exemplaire complet. ℳ 2400.—

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Vollständig von Beginn an, 1868—1898 incl., mit 3 Generalregistern. Geb. u. br. Originalausgabe (kein Nachdruck). ℳ 900.—
Einzelne Bände und Serien sind ebenfalls vorräthig.

Berichte über d. Versammlgn. der Vereinig. bayerischer Vertreter der angew. Chemie, herg. v. Hilger, Kayser, List u. a. J. 1884—1892. 9 Hefte. Nürnberg u. Berlin 1884—93. gr. 8. ℳ 24.—

Bulletin de la Société Chimique et Répertoire. Paris. 1858—1893 compl. ℳ 850.—

Chemical News, ed. by W. Crookes. Vol. 1—40. 1860—79. 4. bd. ℳ 280.—

Chemical Society. Memoirs and Proceedings of the Chem. Soc. 3 vols cplte. 1841—48. London. 8. Lwdb. ℳ 170.—

— Journal and Proceedings of the Chemical Society of London for 1870—1893 incl. With Index. ℳ 320.—

Chemisches Centralblatt. 1830—1897 incl. Vollständiges Expl. ℳ 680.—

Dingler's Polytechnisches Journal. Compl. von Beginn an. Band 1—260. 1820—1885. Mit allen Tafeln und Registern. (2000 ℳ.) gebd. u. brosch. ℳ 700.—

Forschungsberichte über Lebensmittel und forense Chemie. 4 Bde. complt. 1893—97. ℳ 45.—

Fresenius, Zeitschrift für analyt. Chemie. Bd. 1—30. 1862—91 m. 3 Reg.-Bdn. Gebd. ℳ 225.—

Gazzetta Chimica Italiana. Vol. 1—24. 1871—94. (480 ℳ.) ℳ 250.—

Jacobsen's Chem.-techn. Repertorium. Jahrg. 1—22, m. 4 Reg. Berl. 1862 bis 1885. geb. (210 ℳ.) ℳ 80.—

Jahresbericht der reinen Chemie, von Staedel. 9 Bde. 1874—88. (112 ℳ.) ℳ 36.—

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, von Berzelius, Liebig, Kopp u. s. w. Von Beginn an: 1822—1885. 67 Bde. m. 4 Reg. geb. ℳ 680.—

Journal für praktische Chemie. Neue Folge von H. Kolbe und u. E. v. Meyer. Bd. 1—54. 1870—1896 incl. Vollständig, gleichmässig gebunden. ℳ 450.—

Liebig's Annalen der Chemie, herausg. von Liebig u. Wöhler, mit Geiger u. Liebig's Magazin. Cmplt. 1822—1898 incl. mit allen Suppl.-Bdn. u. Registern. geb. Vollständ. Exemplar, in Originaldruck. ℳ 3500.—

Liebig u. Kopp: Jahresbericht der Chemie. Jahrg. 1—40. Giessen und Braunschw. 1847—1890 m. 8 Registerbdn. Cplt. geb. u. br. ℳ 620.—

Wagner's Jahresbericht der chemischen Technologie. Bd. 1—42, für 1855—1896. Mit 3 Registern. Cplt. (763 ℳ.) ℳ 440.—

Zeitschrift für Chemie, Physik u. s. w. Herausg. von Erlenmeyer, Kekulé, Cantor, Fittig u. A. 14 Bde. Cplt. 1858—71 incl. ℳ 390.—

Zeitschrift f. analytische Chemie v. Fresenius. Bd. 1—30. Jahrg. 1862—1891 m. Suppl. u. Registern. geb. ℳ 225.—

Zeitschrift für angewandte Chemie v. F. Fischer. 1887—97. ℳ 110.—

Zeitschrift f. physikalische Chemie herausgegeben von Ostwald und Van't Hoff. Bd. 1—25. 1887—98. ℳ 480.—

Zeitschrift des Vereins f. Rübenzuckerindustrie v. Scheibler u. Stammer. Bd. 1—48 m. 4 Regist. 1850—1898. Cplt. (2200 ℳ.) ℳ 1200.—

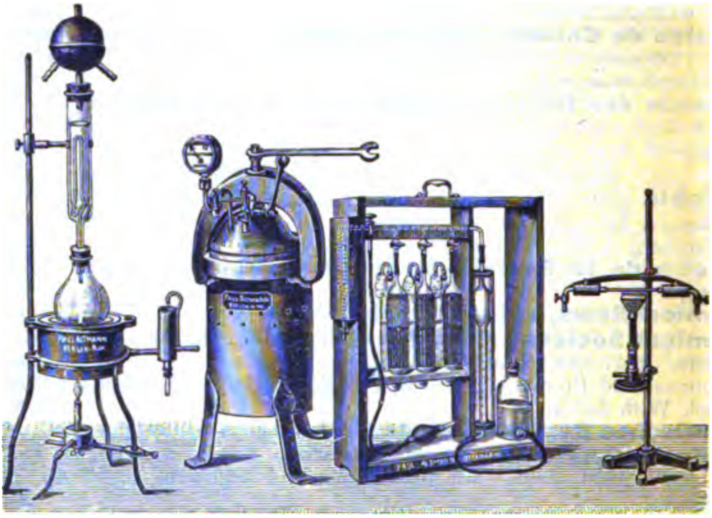
Zeitschrift, Neue, für Rübenzuckerindustrie von Scheibler, enthält alle Patentschriften etc. Bd. 1—41 incl. mit Reg. 1878—99. 4, mit vielen Tafeln. (1027 ℳ.) ℳ 185.—

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrirte Cataloge für Interessenten franco.

Patente Gegr. 1878

BERLIN N.W.

A. Kuhnt & R. Deissler

Gebrauchsmuster

Rouleaux-Druckermeister,

welcher in den grössten Kattundruckereien Rheinlands thätig, sucht sich bei passender Stellung zu verändern; in lang. Waare sowie Tücher erfahr., 37 J. alt u. verheirat. Offert. sub **A. J. 3 an Rudolf Mosse, Berlin SW.** erbet.

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten gross -8., mit 1 lithogr. Tafel.

Preis 4 ℳ

Behufs Erzeugung und Vertriebes einer ganz **vorzüglichen, vielfach** (von Fachmännern) **erprobten**

Hufsalbe,

die bei guter, genügender, fachmännischer Einführung voraussichtlich einen enormen Absatz erwarten lässt, suche mit chemischer Fabrik in Verbindung zu treten.

Gefl. Offerte unter: „**W. K. 2637**" an **Rudolf Mosse, Wien, I.,** Seilerstätte 2.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Carlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Biograph.-litterar. Handwörterbuch

der

wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. Carl Schaedler.

Preis gebunden in Leinwand ℳ 3.60.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: J. Loschinski, Berlin.

Nr. 3. S. 157—252.

Chemisches Central-Blatt.

1901. Bd. II.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt in Leipzig, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren:

Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Ing.-Chemiker P. Dauge in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Prof. Dr. E. Fromm in Freiburg i. B. — J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. Mach in Marburg. — Dr. F. Muhlert in Elberfeld. — Dr. Th. Posner in Greifswald. — Dr. B. Prager in Berlin. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Dr. O. Ruff in Berlin. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Prof. Dr. M. Siegfried in Leipzig. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

72. Jahrgang (5. Folge. 5. Jahrgang) 1901. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände: Abonnements-Preis pro Band 30 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Allgemeine und physikalische Chemie. Alfred Coehn, Über das elektrochemische Verhalten des Acetylens 157. — F. W. Küster, Gleichzeitige Abscheidung von Eisen und Nickel aus den gemischten Lösungen der Sulfate 157. — W. Pfanhauser, Über das elektrochemische Verhalten des Nickelammonsulfats 157. — S. B. Christy, Die elektromotorische Kraft der Metalle in Cyanidlösungen 158. — Max Rudolphi, Molekularrefraktion des Chloralhydrats etc. 158. — J. M. Crafts, Katalyse in konzentrierten Lösungen 159. — Morris R. Ebersole, Siedepunktsminima etc. 159. — G. Oddo, Phosphoroxychlorid als Lösungsmittel in der Kryoskopie 159. — v. Steinwehr, Über die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei starken Elektrolyten 160. — Berthelot, Über die Neutralisation etc. 160. — L. Bruner, Dynamische Unterss. über die Bromierung aromatischer Körper 160. — Georg A. Hulett, Beziehungen zwischen Oberflächenspannung und Löslichkeit 161. — E. H. Loomis, Gefrierpunkt wässeriger Lösungen von Nichtelektrolyten 162. — Hans Jahn, Über den Dissociationsgrad und das Dissociationsgleichgewicht stark dissociierter Elektrolyte 162.

Anorganische Chemie. A. Ladenburg, Über die Dichtigkeit des Ozons 163. — W. H. Sodeau, Die Zersetzung von Chloraten 163. — F. J. Machalske, Elektrolytische Darstellung des Phosphors 164. — Berthelot, Neue Unterss. über die Neutralisation der Phosphorsäure 164. — W. Ramsay und H. S. Hatfield, Vorläufige Mitteilung über Borhydride 164. — A. Recoura, Einwirkung eines Metallhydrats auf die Lösungen von Salzen anderer Metalle etc. 165. — C. van Eyk, Bildung und Umwandlung der Mischkrystalle von Kaliumnitrat etc. 165. — V. Thomas, Chlorobromide des Thalliums 165. — H. L. Wells und F. J. Metzger, Cäsiumantimonfluoride etc. 166. — Kurt Arndt, Über Bariumnitrit 166. — Pietro Spica, Angebliche Veränderung der Eigenschaften des Aluminiums 167. — Richard Jos. Meyer und Richard Jacoby, Die Doppelnitrate des vierwertigen Ceriums etc. 167. — A. Werner und Al. Gubser, Hydrate des Chromchlorids 168. — J. Férée, Über das elektrolytische Chrom 169; Über das Chromnitrid 169; Über ein neues Chromoxyd CrO 170; Über ein neues Hydrat des Chromsesquioxyds, $Cr_2O_3 \cdot H_2O$ 170. — H. Salkowski, Ein neues Hydrat des neutralen Natriumchromats 170. — J. Matuschek, Einfluß des Sonnenlichtes auf Lösungen von rotem Blutlaugensalz in Wasser 171. — J. Férée,

Neue Darstellungsweise des Eisenoxyduls 171. — Odin T. Christensen, Unterss. über Manganverbb. 171. — W. Herz, Über das Kobaltsulfid 172. — Alf. Werner, Über stereoisomere Kobaltverbb. 172. — Alf. Werner und Ed. Humphrey, Über stereoisomere Dinitritodiäthylendiaminkobaltsalze 173. — Alf. Werner, Über 1,6-Chlornitritodiäthylendiaminkobaltsalse 174. — A. Werner u. L. Gerb, Über 1,2-Chloronitritodiäthylendiaminkobaltiverbb. 174. — Oechsner de Coninck u. Camo, Elektrolyse des Urannitrats 175. — J. Férée, Über das Uraniumamalgam etc. 175. — Albert Granger, Über ein Quecksilberantimonjodid 175. — F. Mollwo Perkin, Einwirkung von Kalium- und Natriumhydrat auf Zinnsulfür 175. — Adolf Berthold, Methode zur Verarbeitung von Platinrückständen 176. — Carl Ernst, Über die Katalyse des Knallgases durch kolloidales Platin 176. — Berthelot, Neue Unterss. über die Legierungen von Gold und Silber etc. 177.

Organische Chemie. H. Dufet, Krystallographische Bestimmungen 177. — G. S. Newth, Eine Laboratoriumsmethode zur Darstellung von Äthylen 177. — G. Testoni und L. Mascarelli, Einwirkung von Salpetersäure auf das Acetylen 177. — R. Chavastelon, Reaktionen des Acetylens etc. 178. — A. Trillat, Unters. der Kontaktwirkung etc. 178. — J. Meunier, Über eine Molekularverb. von Jodmethyl und Methylalkohol 179. — J. Walther, Erklärung 179. — Ernst Täuber, Monosalicylsäureglycerinester 179. — L. Maquenne und G. Bertrand, Über die aktiven Erythrite 179. — Marcel Delépine, Über die Imidodithiokohlensäureäther, RN:C(SR')$_2$ 180. — G. Oddo, Ätherifikation mittels anorganischer Salze 180. — J. T. Kuenen, Gemische von Salzsäure und Methyläther 183. — Francis C. Phillips, Verbb. von Methylsulfid mit Metallhaloiden 183. — Ivar Nordenskjöld, Zur Kenntnis des Molybdänsemipentoxyds 184. — W. R. Dunstan u. E. Goulding, Einwirkung von Alkylhaloiden etc. 184; Die vermutete Existenz zwei isomerer Triäthyloxamine 185. — Marcel Delépine, Wirkung verschiedener Alkohole etc. 185. — C. Harries, Über den Succindialdehyd 186. — C. Harries u. O. Schauwecker, Über den Halbaldehyd der β-Methyladipinsäure 187. — T. Gray, Bemerkung über Acetonylaceton 188; Kondensation von Acetonylaceton mit Hydrazinhydrat 188. — Emerich Granichstädten und Friedrich Werner, Einwirkung von Zinkäthyl auf Anhydride organischer Säuren etc. 188. — H. Thoms u. C. Mannich, Gewinnung von Myristinsäure 189. — R. O. Herzog und R. Leiser, Einwirkung von Jod auf die Silbersalze der Oxysäuren 189. — V. Kohlschütter u. H. Rossi, Über die Uranooxalsäure 190. — T. Purdie und J. C. Irvine, Optisch-aktive Dimethoxybernsteinsäure etc. 191. — T. Purdie u. W. Barbour, Der Einfluß von Lösungsmitteln auf die optische Drehung von Dimethoxybernsteinsäure- und Weinsäureestern 191. — W. Lossen und A. Treibich, Über die Addition von Brom zur Acetylendicarbonsäure 191. — Herrmann Itzig, Einwirkung von Molybdaten etc. auf die spezifische Drehung von weinsauren Salzen 192. — Otto Ruff, Oxydation der l-Arabonsäure etc. 192. — G. D. Lander, Die Darstellung aliphatischer Iminoäther aus Amiden 193. — L. Balbiano, Über ein neues Glykokollanhydrid 193. — C. Ulpiani, Optische Aktivität des Lecithins 193. — Zd. H. Skraup und R. Kremann, Über Acetochlorglucose, -galaktose und -milchzucker 194. — L. Maquenne u. E. Roux, Über eine sich von der Glucose ableitende, neue Base, das Glucamin 195. — H. Euler, Zur Frage der Inversion des Rohzuckers 195. — W. Feuerstein, Vorkommen des Maltols in den Nadeln der Weißtanne 195. — Rudolf Hefelmann, Pentosangehalt des Gummi arabicum 195. — C. O'Sullivan, Tragantgummi 196. — R. W. Bauer, Das Pektin aus Apfelsinenschalen-Essigsäure-Inversion 196. — L. Hugounenq, Herstellung des Harnstoffes etc. 197. — Hugo Schiff, Methylenmalonamid etc. 197. — Henry L. Wheeler, Über Thiocarbamidamidine: eine Berichtigung 198. — W. N. Hartley, J. J. Dobbie und A. Lauder, Die Absorptionsspektra von Cyanverbb. 198. — Arthur Rosenheim und Robert Cohn, Über Metalldoppelrhodanide etc. 199. — A. Goldberg, Zur Kenntnis des Schwefelcyans etc. 199. — Wilhelm Traube, Aufbau von Xanthinbasen etc. aus der Cyanessigsäure 200. — A. Rossolimo, Einwirkung von Jodäthyl auf Cafleïn etc. 200. — Fr. Kutscher, Die Oxydationsprodukte des Arginins 200. — Paul Sabatier und J. B. Senderens, Hydrierung verschiedener aromatischer Kohlenwasserstoffe 201. — F. Bodroux, Einwirkung des Isobutylenbromids auf Benzol etc. 202. — C. A. Lobry de Bruyn, Übersicht der Resultate eines vergleichenden Studiums der drei Dinitrobenzole 202. — F. Bodroux, Einwirkung des Isobutylenbromids auf Benzol etc. 203; Konstitution eines Bromderivats des Isobutylbenzols 203. — O. Piloty u. B. Graf Schwerin, Über das Nitril der Nitroisobuttersäure etc. 203; Über die Existenz von Derivaten des vierwertigen Stickstoffs 204. — G. D. Lander, Alkylierung von Acylarylaminen 206. — C. Graebe, Über eine direkte Bildungsweise aromatischer Amine aus den Kohlenwasserstoffen 206. — W. J. Pope und A. W. Harvey, Optisch aktive Stickstoffverbb. etc. 206. — F. D. Chattaway und K. J. P. Orton, Die symmetrischen Trichlorbromaniline etc. 207; Ersatz von Brom durch Chlor in Anilinen 208. — M. Scholtz u. K. Jaross, Einwirkung von Aldehyden etc. auf Diamine 208. — Julius Stieglitz u. E. E. Slosson, Zur Konstitution der Acylhalogenalkylamide 210. — P. Gordan u. L. Limpach, Beziehungen zwischen physikalischen Konstanten und Konstitution bei Aminverbb. des Benzols 210. — A. Mouneyrat, Verwandlung der α-Aminosäure in Phenylhydantoine 210. — R. H. Pickard u. W. Carter,

Reaktionen der Hydroxyoxamide 210. — R. E. Doran, Einwirkung von Bleithiocyanat auf die Chlorkohlensäureester 211. — H. Défournel, Einwirkung des Saccharins auf Phenylhydrazinharnstoff 211. — G. Favrel, Wirkung der Alkylmalonsäureester auf die Diazochloride 211. — Richard Möhlau und Ernst Kegel, Zur Charakteristik der Oxyazokörper 212. — Richard Möhlau und Max Heinze, Zur Charakteristik der Amidoazokörper 212. — Th. Curtius und A. Darapsky, Über Benzylazid 212. — Berthold Rassow, Studien über Hydrazoverbb. 213. — Th. Posner, Zur Kenntnis der Disulfone 214. — W. Autenrieth u. R. Hennings, Über schwefelhaltige cyklische Verbb. 216. — A. Piutti, Derivate von Amidophenolen etc. 216. — R. Gnehm u. Th. Scheutz, Über alkylierte Amidobenzolsulfosäuren etc. 217. — S. Ruhemann, Kondensation von Phenolen mit Estern der Acetylenreihe 218. — P. Cazeneuve, Konstitution der gemischten Kohlensäureester der Alkohole und Phenole 219. — P. Brenans, Jodderivate des Phenols 219. — L. Spiegel und S. Sabbath, Über einige Äther des p-Aminophenols etc. 219.

Agrikulturchemie. Th. Schloesing, Die Bindungsform der Thonerde in Böden 222. — W. Ackroyd, Unters. über Moorlandwässer 222. — A. Beddies, Über Nitrifikation etc. 222. — Fr. Gavazzenović, Verwendbarkeit des Meerwassers etc. 222. — Julius Stoklasa und J. Pitra, Wirkung der Kalisalze etc. 223. — F. W. Dafert, Düngungsversuche mit Rohphosphat 223.

Mineralogische und geologische Chemie. J. W. Richards, Mohawkit 224. — F. Kovář und F. Slavík, Über Triplit von Wien etc. 224. — G. T. Prior, Hamlinit, Florencit etc. als Glieder einer natürlichen Mineralgruppe 225. — P. Sustschinsky, Mineralogische Beobachtungen in den Ilmenbergen etc. 225. — O. C. Farrington, Neue Mineralvorkommnisse 225. — Chr. Winter, Über einige Mineralien aus dem Nephelinsyenit etc. 226. — O. Boeggild, Neue Beobachtungen am Steenstrupin 227. — William Ackroyd, Über den Kreislauf des Salzes etc. 227. — H. Svoboda, Der Staubfall am 10. und 11. März 1901 228. — W. H. Weed, Anreicherung von Erzgängen durch jüngere Metallsulfide 228. — P. Carles, Baryt in sulfathaltigen Mineralwässern 229.

Analytische Chemie. F. Mollwo Perkin, Einfache Methode zur Darstellung einer gesättigten Schwefelwasserstofflösung etc. 229. — A. Samoiloff u. A. Judin, Zur Methodik der Gasanalyse 229. — P. Cazeneuve u. H. Défournel, Nachweis und die Bestimmung der Nitrate in den Trinkwässern durch Brucin etc. 231. — P. Soltsien, Über einen bedeutsamen Fehler bei der Bestimmung der organischen Substanzen in Trinkwasser nach dem Verfahren von Kubel-Tiemann 231. — Rudolf Hefelmann, Aus der Laboratoriumspraxis 231. — S. Rideal u. C. G. Stewart, Bestimmung des gelösten Sauerstoffs in Wasser etc. 232. — Wilfrid Irwin, Neue Methode zur Bestimmung von Schwefel etc. 233. — H. Pellet, Überführung u. Weißbrennen von Magnesiumpyrophosphat etc. 233. — L. Archbutt u. P. G. Jackson, Die Bestimmung kleiner Mengen Arsen in Koks 233. — Otto Rosenheim, Einfluß von Selen bei gewissen Arsenproben 234. — Eduard Hotter, Zur Bestimmung des Kalkes in Bodenproben 235. — Dimitry Balachowsky, Trennung von Kobalt und Nickel etc. 235. — H. Guillemard, Anwendung der Silicowolframsäure etc. 235. — E. R. Deacon, Neue Farbenreaktion für Amygdalin 236. — G. Possetto, Nachweis von Sesamöl in Schokolade 236. — Adolf Langfurth, Zum Nachweis von Bierhefe in Preßhefe nach Bau 236. — Hans Proelss, Zum Nachweis von Alkaloiden etc. bei forensisch-chemischen Arbeiten 236. — N. v. Lorenz, Saccharimetrie und Alkoholmetrie 237. — J. F. Liverseege, Annähernde Bestimmung von Formaldehyd in Milch 237. — Otto Herting, Beitrag zur Analyse der Handelscyanide etc. 237. — Bernhard Dyer, Analysen von Hafermehl 238. — Meredith Wynter Blyth, Nachweis und schätzungsweise Bestimmung von Konservierungsmitteln in Milch 238. — Al. Olig, Über die Backhaus'sche Kindermilch 239. — B. Orzechowski, Einfaches Mittel zur Bestimmung des Salzgehaltes in der Butter für praktische Zwecke, zugleich ein Fingerzeig zur Bestimmung des darin enthaltenen Margarins 239. — Otto Schmatolla, Die Ermittelung der Verseifungszahl der Fette 239. — A. Kleiber, Über Bestimmung der flüchtigen Säuren etc. im Weine 240. — Karl Windisch, Mitteilungen aus der analytischen Praxis 240. — Eduard Spaeth, Über Unters. etc. von Citronensäften 240.

Technische Chemie. Francis A. J. Fitzgerald, Darstellung von Graphit etc. 241. — J. A. Bradburn, Die Darstellung von Soda etc. 241. — J. G. A. Rhodin, Darstellung löslicher Kalisalze aus Kalifeldspat 242. — Paul Drawe, Käufliches Kupferoxyd 242. — Karl Zulkowski, Zur Erhärtungstheorie der hydraulischen Bindemittel 242. 243. — H. C. Myers, Die Zuckerrüben in Alkaliböden 243. — P. Soltsien, Phytosteringehalt des Olivenöls 243. — F. A. Bühler, Neuerungen etc. auf dem Gebiete der Holzdestillation 243. — R. F. Wood Smith und R. L. Jenks, Arsen in Kohlen und Koks 243. — John Youl und R. W. Griffith, Der relative Gerbwert der verschiedenen Gerbmaterialien, die Geschwindigkeit ihrer Gerbung und Gewichtserhöhung und Angaben über die Qualität der erhaltenen Leder 244.

Bibliographie 245. — **Patente** 247.

Namenregister.

Ackroyd, W. 222. 227.
Archbutt, L. 233.
Arndt, K. 166.
Autenrieth, W. 216.
Balachowsky, D. 235.
Balbiano, L. 193.
Barbour, W. 191.
Bauer, R. W. 196.
Beddies, A. 222.
Berthelot 160. 164. 177.
Berthold, A. 176.
Bertrand, G. 179.
Blyth, M. W. 238.
Bodroux, F. 202. 203.
Boeggild, O. 227.
Bradburn, J. A. 241.
Brenans, P. 219.
Bruner, L. 160.
Bruyn, C. A. L. de 202.
Bühler, F. A. 243.
Camo 175.
Carles, P. 229.
Carter, W. 210.
Caseneuve, P. 219. 231.
Chattaway, F. D. 207. 208.
Chavastelon, R. 178.
Christensen, O. T. 171.
Christy, S. B. 158.
Coehn, A. 157.
Cohn, R. 199.
Coninck, O. de 175.
Crafts, J. M. 159.
Curtius, T. 212.
Dafert, F. W. 223.
Darapsky, A. 212.
Deacon, E. R. 236.
Défournel, H. 211. 231.
Delépine, M. 180. 185.
Dobbie, J. J. 198.
Doran, R. E. 211.
Drawe, P. 242.
Dufet, H. 177.
Dunstan, W. R. 184. 185.
Dyer, B. 238.
Ebersole, M. R. 159.
Ernst, C. 176.
Euler, H. 195.
Eyk, C. van 165.
Farrington, O. C. 225.
Favrel, G. 211.
Férée, J. 169. 170. 171. 175.
Feuerstein, W. 195.
Fitzgerald, F. A. J. 241.
Friedel, G. 213.
Gerb, L. 174.
Gnehm, R. 217.
Goldberg, A. 199.
Gordan, P. 210.
Goulding, E. 184. 185.
Graebe, C. 206.
Granger, A. 175.
Granichstädten, E. 188.
Gray, T. 188.
Griffith, R. W. 244.
Gubser, A. 168.
Guillemard, H. 235.
Gnozdenović, F. 222.
Harries, C. 186. 187.
Hartley, W. N. 198.
Harvey, A. W. 206.
Hatfield, H. S. 164.
Hefelmann, R. 195. 231.
Heinze, M. 212.
Hennings, R. 216.
Herting, O. 237.
Herz, W. 172.
Herzog, R. O. 189.
Hotter, E. 235.
Hugounenq, L. 197.
Hulett, G. A. 161.
Humphrey, E. 173.
Irvine, J. C. 191.
Irwin, W. 233.
Itzig, H. 192.
Jackson, P. G. 233.
Jacoby, R. 167.
Jahn, H. 162.
Jaross, K. 208.
Jenks, R. L. 243.
Judin, A. 229.
Kegel, E. 212.
Kleiber, A. 240.
Kohlschütter, V. 190.
Kohn, H. 192.
Kovář, F. 224.
Kremann, R. 194.
Kuenen, J. T. 183.
Küster, F. W. 157.
Kutscher, F. 200.
Ladenburg, A. 163.
Lander, G. D. 193. 206.
Langfurth, A. 236.
Lauder, A. 198.
Leiser, R. 189.
Limpach, L. 210.
Liverseege, J. F. 237.
Loomis, E. H. 162.
Lorenz, N. v. 237.
Lossen, W. 191.
Machalske, F. J. 164.
Mannich, C. 189.
Maquenne, L. 179. 195.
Mascarelli. L. 177.
Matuschek, J. 171.
Metzger, F. J. 166.
Meunier, J. 179.
Meusser, A. 192.
Meyer, R. J. 167.
Möhlau, R. 212.
Mouneyrat, A. 210.
Myers, H. C. 243.
Newth, G. S. 177.
Nordenskjöld, I. 184.
Oddo, G. 159. 180.
Olig, A. 239.
Orton, K. J. P. 207. 208.
Orzechowski, B. 239.
O'Sullivan, C. 196.
Pellet, H. 233.
Perkin, F. M. 175. 229.
Pfanhauser, W. 157.
Phillips, F. C. 183.
Pickard, R. H. 210.
Piloty, O. 203. 204.
Pitra, J. 223.
Piutti, A. 216.
Pope, W. J. 206.
Posner, T. 214.
Possetto, G. 236.
Prior, G. T. 225.
Proelss, H. 236.
Purdie, T. 191.
Ramsay, W. 164.
Rassow, B. 213.
Recoura, A. 165.
Rhodin, J. G. A. 242.
Richards, J. W. 224.
Rideal, S. 232.
Rosenheim, A. 199.
Rosenheim, O. 234.
Rossi, H. 190.
Rossolimo, A. 200.
Roux, E. 195.
Rudolphi, M. 158.
Ruff, O. 192.
Ruhemann, S. 218.
Sabatier, P. 201.
Sabbath, S. 219.
Salkowski, H. 170.
Samoiloff, A. 229.
Sanders 198.
Schauwecker, O. 187.
Scheutz, T. 217.
Schiff, H. 197.
Schloesing, T. 222.
Schmatolla, O. 239.
Scholtz, M. 208.
Schwerin, B. Graf 203. 204.
Senderens, J. B. 201.
Skraup, Z. H. 194.
Slavik, F. 224.
Slosson, E. E. 210.
Smith, R. F. W. 243.
Sodeau, W. H. 163.
Soltsien, P. 231. 243.
Spaeth, E. 240.
Spica, P. 167.
Spiegel, L. 219.
Steinwehr, v. 160.
Stewart, C. G. 232.
Stieglitz, J. 210.
Stoklasa, J. 223.
Sustschinsky, P. 225.
Svoboda, H. 228.
Täuber, E. 179.
Testoni, G. 177.
Thomas, V. 165.
Thoms, H. 189.
Traube, W. 200.
Treibich, A. 191.
Trillat, A. 178.
Ulpiani, C. 193.
Walther, J. 179.
Weed, W. H. 228.
Wells, H. L. 166.
Werner, A. 168. 172. 173. 174.
Werner, F. 188.
Wheeler, H. L. 198.
Windisch, K. 240.
Winter, C. 226.
Youl, J. 244.
Zulkowski, K. 242. 243.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 8. Juli 1901.

12 l. Sch. 16144. **Zellstofffabrikation**, Ofenfutter für Natron- und Sulfat-Schmelzöfen der —. Willi Schacht, Niederlössnitz b. Dresden. 30/6. 1900.

12 p. B. 27686. **Camphidon**, Verfahren zur Darstellung von — und Camphidin. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof-Mannheim. 17/9. 1900.

12 p. F. 14084. **Gelatosen**, Verfahren zur Darstellung neutrallöslicher Silberverbindungen der —; Zus. z. Anm. F. 13084. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 27/2. 1901.

Klasse:

12 q. C. 9756. **2.7-Amidonaphtolmonosulfosäure**, Verfahren zur Darstellung einer —. Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M. 1/4. 1901.

22 a. A. 7587. **Disazofarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines substantiven sekundären — aus Monoacetyldiamidokresolmethyläther. Aktien-

Chemisches Central-Blatt.

1901 Band II. Nr. 3. 17. Juli.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Alfred Coehn, *Über das elektrochemische Verhalten des Acetylens.* Es wurde durch Messung von Zersetzungsspannungen von Kalilauge und Schwefelsäure mit oder ohne Ggw. von Acetylen untersucht, ob Acetylen depolarisierend auf die Anode wirkt. Es ergab sich, dafs der Zersetzungspunkt bei 1,67 Volt in Kalilauge durch die Ggw. von Acetylen auf 1,21 Volt herabgedrückt wird. Wurde oberhalb dieses aber unterhalb des nächsten Zersetzungspunktes von etwa 1,5 Volt bei 1,35 Volt längere Zeit die Kalilauge in Ggw. von Acetylen elektrolysiert, so entstand *Ameisensäure* mit 96—98,7% Stromausbeute. Bei höherer Spannung war die Stromausbeute kleiner. In Schwefelsäure war die Depolarisation der Anode nicht so scharf zu messen. Sie betrug nur etwa 0,19 Volt. Das deutete darauf, dafs ein anderes Oxydationsprod. sich gebildet hatte. Als solches wurde *Essigsäure* nachgewiesen, die sich aus dem rein chemisch aus Acetylen und W. entstandenen Acetaldehyd an der Anode gebildet hatte. Auch hier wurde eine Stromausbeute von fast 100% erhalten als durch $^1/_{10}$-normale Schwefelsäure während der Elektrolyse mit 1,60 Volt Acetylen geleitet wurde. Über die Prodd., die bei Durchleiten von Acetylen an der Kathode entstehen, wird der Verfasser, der gemeinsam mit BILLITZER die Versuche ausführte, später berichten. Wurden Lsgg. von Halogenwasserstoffen an der Anode mit Acetylen behandelt, so ergab sich keine Erniedrigung der Zersetzungsspannung, also keine Depolarisation. Dagegen trat eine solche ein, als ein Halogenüberträger, das Phosphortribromid, in die Lsg. gegeben wurde. (VIII. Hauptvers. d. D. Elektrochem. Ges. [19/4.*] Freiburg i. B.; Z. f. Elektrochemie 7. 681—85. 6/6.) BODLÄNDER.

F. W. Küster, *Über die gleichzeitige Abscheidung von Eisen und Nickel aus den gemischten Lösungen der Sulfate.* In Fortführung der früheren Verss. (Z. f. Elektrochemie 7. 257. C. **1901**. I. 2) hat der Vf. die Abscheidung von Nickel und Eisen aus gemischten Lsgg. der Sulfate bei steigenden Spannungen quantitativ verfolgt, wobei aber im Gegensatz zu den Verss. von TOEPFFER die kleinsten Spannungen noch unterhalb des Zersetzungspunktes des Nickels lagen. So ergab sich, dafs beim Zersetzungspunkt des Nickels nur Nickel auch aus der gemischten Lsg. ausgeschieden wird, dafs aber, noch ehe der Zersetzungspunkt des Eisens erreicht ist, sich bei der Elektrolyse der gemischten Lsgg. Eisen dem Nickel beimischt. Eine gewisse Konstanz des Verhältnisses beider Metalle im Nd. auch bei erheblichen Variationen der Zus. der Lsg. scheint dafür zu sprechen, dafs sich eine Verb. Fe_3Ni abscheidet. Die früher vom Vf. (Verh. d. Vers. Deutsch. Naturf. und Ärzte **1899**. 124; C. **1900**. II. 525) vertretene Anschauung, dafs sich bei der Stromstärke 0 Eisen vor dem Nickel abscheidet, beruhte auf unzulässiger Extrapolation aus den Versuchsergebnissen von TOEPFFER. Dafs bei hohen Stromdichten sich das unedlere vor dem edleren Metall niederschlagen kann, liegt daran, dafs es sich schneller niederschlägt (Z. f. Elektrochemie 7. 688—92. 6/7.) BODLÄNDER.

W. Pfanhauser, *Über das elektrochemische Verhalten des Nickelammonsulfats.* Es sollte der Einflufs untersucht werden, den die Anwendung von Nickelammonsulfat

statt des Nickelsulfats auf die elektrolytische Abscheidung des Nickels hat. Verss. über die Leitfähigkeit des Nickelammonsulfats ergaben, daſs dasselbe in verd. Lsg. völlig in die beiden einfachen Sulfate, bezw. deren Ionen gespalten ist, daſs in konzentrierteren Lsgg. aber wahrscheinlich komplexe Moleküle oder Ionen vorhanden sind. Die Bestimmung der Überführungszahl ergab, daſs das Nickel als komplexes Ion zur Anode wandert und, daſs die Überführungszahl in der bei 18° für das Doppelsalz gesättigten Lsg. für NH_4 0,493, für $Ni(SO_4)_2$ 0,507 ist. Bei der Elektrolyse von Nickelammonsulfat zwischen Nickelelektroden tritt an der Kathode bei kleinen Stromdichten B. eines kompakten Nds. von Nickel ein, bei gröſseren B. eines pulverigen schwarzen Nds. Der Vf. glaubt, daſs der kompakte Nd. sich infolge „sekundärer" Abscheidung des Nickels bilde, während das Pulver bei primärer Entladung von Ni-Ionen auftrete. Solange infolge geringer Stromdichte die Lsg. das komplexe Nickelammonsalz enthält, wird aus ihm Nickel sekundär niedergeschlagen. Wenn aber infolge höherer Stromdichte die Lsg. an der Kathode verdünnter wird, zerfällt das komplexe Salz in die Komponenten, von denen das Nickelsulfat den pulverigen primären Nd. von Nickel bewirkt. Neben der Nickelabscheidung tritt an der Kathode immer eine Abscheidung von Wasserstoff ein, die von der B. von Nickelhydroxyd gebildet ist. An der Anode findet nicht nur eine Auflösung von Metall statt, sondern auch Abscheidung von Sauerstoff und bei Anwendung von Nickelammonsulfat auch die B. von Niccolihydroxyd, $Ni(OH)_3$, welches wahrscheinlich aus Niccolisulfat entsteht, das sich primär bildet. Indem der Vf. an ein Nickelvoltameter steigende Spannungen anlegte und von diesen das Prod. aus den beobachteten Stromstärken $\times$ Widerstand abzog, erhielt er die Polarisation. Diese erreicht einen sehr hohen Wert bei etwa 1,08 Volt, entsprechend dem Auftreten von Wasserstoff und Sauerstoff an den Elektroden und ein zweites Maximum bei 1,8—2,0 Volt, wobei die Oxydationskette Niccolihydroxyd | Lsg. | Nickel auftritt. (Z. f. Elektrochemie 7. 698—710. 13/6. Gieſsen. Physik.-chem. Lab.) Bodländer.

S. B. Christy, *Die elektromotorische Kraft der Metalle in Cyanidlösungen.* Die Abhandlung bringt nur einen Überblick über die neuen elektrochemischen Anschauungen. (Elektrochem. Ztschr. 8. 49—58. 1/6.) Bodländer.

Max Rudolphi, *Über die Molekularrefraktion des Chloralhydrats in Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln.* Es sollte geprüft werden, welche Lösungsmittel sich am besten eignen, um aus den Brechungsindizes der Lsgg. die Molekularrefraktion des gelösten Stoffes zu bestimmen. Zur Unters. diente *Chloralhydrat* in Lsgg. in W. A. und Toluol, deren D. und Brechungsindizes untersucht wurden. D^{20}. des festen Chloralhydrats ist 1,90805, D^{44}. 1,9000. Die Berechnung der Molekularrefraktion aus den Brechungsindizes erfolgte nach den vier bisher vorgeschlagenen Formeln, deren Zweckmäſsigkeit hierbei geprüft werden sollte. Die aus den Lsgg. in A. und in W. erhaltenen Werte weichen weniger von den aus den Atomrefraktionen berechneten ab, als die am flüssigen Chloralhydrat erhaltenen. Dagegen sind die Werte aus den Toluollsgg. beträchtlich gröſser als alle übrigen. Ein Unterschied in der Tauglichkeit der einzelnen Formeln ergab sich nicht. Von den Lösungsmitteln ist W. stark dissociierend, A. und Toluol fast gleich wenig dissociierend; trotzdem stehen die aus alkoholischer Lsg. erhaltenen Refraktionswerte denen der wss. Lsg. näher als denen der Toluollsg.; woraus folgt, daſs die Dissociations- oder Associationskraft eines Lösungsmittels keinen Maſsstab für seine Tauglichkeit für refraktometrische Unterss. giebt. Auch die optische Ähnlichkeit zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff giebt keinen Anhalt über die Verwendbarkeit eines Lösungsmittels; Toluol steht dem Chloralhydrat am nächsten, ergiebt aber die am meisten abweichenden Molekularrefraktionen für das feste Chloralhydrat. Auch in mehr als 20%igen Lsgg. in Toluol

ist der Einfluſs des Lösungsmittels noch sehr groſs. (Z. physik. Ch. 37. 426—47. 18/6. Darmstadt.) BODLÄNDER.

J. M. Crafts, *Katalyse in konzentrierten Lösungen.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1350—61; C. 1901. I. 84.) RUFF.

Morris B. Ebersole, *Siedepunktsminima und Zusammensetzung des Dampfes II.* (Vergl. The Journ. of Physical Chem. 3. 349; C. 99. II. 694.) In dem Flüssigkeitspaar, Aceton-Benzol scheint nach den Angaben von RYLAND (Amer. Chem J. 22. 314; C. 1900. I. 9) eine Ausnahme von der Umkehrung des BANCROFT'schen Satzes, daſs alle Gemische, welche Siedepunktsmaxima oder -minima haben, auch sich schneidende Dampfdruckkurven besitzen, vorzuliegen. Der Vf. hat deshalb einerseits die Siedepunkte für eine Zahl von Gemischen der beiden Stoffe bestimmt, andererseits die Zusammensetzung der sd. Fl. und des Dampfes. Die Methode beruhte im wesentlichen auf den von TAYLOR (The Journ. of Physical Chem. 4. 290; C. 1900. II. 235) gemachten Erfahrungen. Die Zusammensetzung des kondensierten Dampfes wurde durch Dichtebestimmungen nach einer vorher angefertigten Kurve, welche die Beziehung zwischen Zusammensetzung und Dichte zum Ausdruck bringt, ausgeführt. Das Ergebnis der Unters. ist, daſs es kein Gemisch der beiden Komponenten mit einem Siedepunktsminimum giebt. Die verwendeten, sorgfältig gereinigten Stoffe hatten folgende Konstanten: *Benzol* Kp_{760}. 79,44°; D^{25}_{25}. 0,8760; *Aceton* Kp_{740}. 55,76°, Kp_{760}. 56,56°; D^{25}_{25}. 0,7886. Die Abhandlung enthält ferner eine Zusammenstellung der diesen Gegenstand betreffenden Litteratur. (The Journ. of Physical Chem. 5. 239—55. April [Februar] Cornell University.) BÖTTGER.

G. Oddo, *Phosphoroxychlorid als Lösungsmittel in der Kryoskopie.* V. Mitteilung. (Vergl. Gaz. chim. ital. 29. II. 318. 330. 343. 345; C. 99. II. 1090—1092.) Vf. bereitet das $POCl_3$ nach der Methode von DERVIN (C. r. d. l'Acad. des sciences 97. 576) durch Einw. von etwas überschüssigem Kaliumchlorat auf Phosphortrichlorid, wobei sich das Ende der Rk., bezw. die B. von P_2O_5 gemäſs der Gleichung:

$$2POCl_3 + KClO_3 = P_2O_5 + KCl + 3Cl_2$$

am Auftreten von Chlor erkennen läſst. Man destilliert und leitet durch das ev. noch gelb gefärbte $POCl_3$ einen trockenen Luftstrom bis zur völligen Entfärbung, worauf man es noch einmal einer Dest., Kp. 107—108°, oder fraktionierten Krystallisationen unterwirft, und erhält so ein bei 1,782° gut krystallisierendes Prod. Vf. hat nun zunächst im BECKMANN'schen App. die kryoskopische Konstante von $POCl_3$ zu 69 ermittelt und ferner gefunden, daſs dieses Lösungsmittel, wie W., aber in weit engeren Konzentrationsgrenzen, verdünnte Salzlsgg. ionisiert. Die folgenden zwei Tabellen enthalten die betreffenden Versuchszahlen.

Nach Tabelle II. ist Anilinchlorhydrat in $POCl_3$ mehr dissociiert als Pyridinchlorhydrat. Ähnlich wie dieses verhalten sich $FeCl_3$ und $PtCl_4$, die bei nur etwas höherer Konzentration bereits wenig dissociiert sind. Im Gegensatz zu diesen Chloriden

Tabelle I.

Substanz	Konzentration	Konstante	Substanz	Konzentration	Konstante
Tetrachlormethan . .	3,4635	72,78	Schwefelprotochlorid.	3,0578	69,32
Tetrachlormethan . .	5,2306	72,76	Brom	3,9086	68,28
Toluol	2,2074	69,64	Brom	6,5364	68,98
Schwefelprotochlorid.	2,3681	69,38			

Tabelle II.

Substanz	Konzentration	Molekulargew.	Substanz	Konzentration	Molekulargew.
Anilinchlorhydrat. .	0,9023	62,94	Eisenchlorid . . .	2,8633	127,61
Anilinchlorhydrat. .	2,1171	77,78	Platintetrachlorid. .	0,5410	171,23
Pyridinchlorhydrat .	0,7476	77,34	Platintetrachlorid. .	3,1874	324,3
Pyridinchlorhydrat .	1,7525	88,4	Platintetrachlorid. .	3,7114	320,10
Pyridinchlorhydrat .	3,1078	103,5	Goldtrichlorid . . .	2,0952	224,14
Eisenchlorid . . .	0,5307	63,67	Goldtrichlorid . . .	3,2000	174,08
Eisenchlorid . . .	1,8426	135,07	Goldtrichlorid . . .	3,6819	157,79

ist $AuCl_3$ stärker dissociiert bei höherer Konzentration. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10.** I. 452—58. 18/6. Cagliari. Allgem. Chem. Univ.-Inst.) Roth.

v. Steinwehr, *Über die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei starken Elektrolyten.* Es wird bei der Verdünnung der Lsg. eines starken Elektrolyten eine Energieänderung nicht nur durch die Änderung des osmotischen Druckes verursacht, sondern auch dadurch, dafs der Binnendruck der Lsg. geändert wird. Die Dissociation ist, wie Versuche von Fanjung (Z. physik. Ch. **14.** 673) ergaben, von einer Volumverminderung begleitet, die ihrerseits durch die Vermehrung des Binnendruckes bedingt ist. Man mufs in die Gleichung der Dissociationsisotherme die aus dieser Quelle stammende Energieänderung einsetzen. Man kann die Gröfse dieses Druckeinflusses angenähert berechnen aus dem Einflufs, den der Zusatz von Chlorkalium oder Chlornatrium auf die Inversion des Rohrzuckers durch Essigsäure nach Arrhenius (Z. f. Elektrochemie **6.** 10; C. **99.** II. 330) ausübt. Es ergiebt sich aus diesen Versuchen eine Vermehrung der Dissociation der Essigsäure und eine Inkonstanz der Dissociationskonstante. Da andererseits der Einflufs des äufseren Druckes auf die Konstante durch Fanjung experimentell bestimmt worden ist, läfst sich die Änderung des Binnendruckes, die die nämliche Änderung der Dissociationskonstante bedingt, berechnen. Führt man diese Korrektion in die Dissociationsisotherme des Chlorkaliums und Chlornatriums ein, indem man zugleich die nach Jahn korrigierten Dissociationswerte einsetzt, so erhält man eine befriedigende Konstanz. (VIII. Hauptvers. d. Dtsch. Elektrochem. Ges. [19/6.*]; Z. f. Elektrochemie **7.** 685—87. 6/6.) Bodländer.

Berthelot, *Studien über die Neutralisation. Über die Titrierung von Säuren und Basen komplexer Natur mit Farbstoffen.* Es wurde die Titrierung von Glykokoll, Leucin, den drei Oxybenzaminsäuren, Asparaginsäure, Hippursäure, Taurin, Harnsäure, sowie von Gemischen von Harnsäure mit dem primären, sekundären und tertiären Natriumphosphat unter Verwendung von Lackmus, Methylorange u. Phenolphtaleïn als Indikatoren untersucht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132.** 1378—82. [10/6.*].) Bodländer.

L. Bruner, *Dynamische Untersuchungen über die Bromierung aromatischer Körper.* Es wurde die Geschwindigkeit der Bromierung von Benzol, Brombenzol u. anderen Stoffen mit und ohne Ggw. von Bromüberträgern untersucht. Die Einw. wurde ohne Anwendung von anderen Lösungsmitteln vorgenommen, als einem Überschufs der zu bromierenden Stoffe. Auffälligerweise erwies sich die Rk. zwischen Brom u. Benzol als eine bimolekulare, auch wenn der Überschufs an Bzl. grofs war. Gewöhnlich ging der Vf. nur von Gemischen der Zus. $3C_6H_6 + Br_2$ aus. Brombenzol wird nur $^1/_4$ so schnell bromiert als Bzl. Bei Ggw. von Jod als Bromüberträger steigt die Bromierungsgeschwindigkeit des Bzl. sehr stark, die des Brombenzols sehr wenig; dadurch erklärt sich die günstige Wirkung des Jods bei der Darst. von

Brombenzol. Chlorbenzol wird 1,8mal so schnell bromiert wie Brombenzol. Von anderen Bromüberträgern wurden untersucht Aluminiumbromid, Aluminiumchlorid, Eisenbromür, Eisenchlorid, Antimonchlorür, Antimonbromür, Phosphorchlorür. Phosphorbromür, Thalliumjodür, Chrom, Chromchlorid und W. Die zu bromierenden Stoffe waren Bzl., Brombenzol, Nitrobenzol. Die Reihenfolge der Wirksamkeit der Bromüberträger ändert sich je nach der Natur des zu bromierenden Stoffes. Bei der Bromierung des Bzl. und Brombenzol ist sie: Aluminium-, Thallium-, Eisensalze, Jod, Antimonhaloide, Phosphorhaloide. Bemerkenswert ist, dafs Aluminiumbromid mit *Nitrobenzol* eine strohgelbe Verb. der Formel $AlBr_3 \cdot 2C_6H_5NO_2$ bidet, ohne dafs das Aluminiumbromid die Bromierung des Nitrobenzols beschleunigt. Das zeigt, dafs die Existenz von solchen Additionsprodd. kein Beweis dafür ist, dafs sie die Wirksamkeit des Katalysators bedingen.

Bei der Wirkung des Jods scheint die B. des Zwischenprod. JBr eine Rolle zu spielen. Das geht daraus hervor, das fertiges JBr die Bromübertragung mehr beschleunigt als eine gleich zusammengesetzte Mischung von Jod und Brom. Es wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Konzentrationsänderung des Jods nicht in einfacher Weise beeinflufst; auch das deutet darauf, dafs die Jodwirkung keine rein katalytische ist, wie etwa die der Wasserstoffionen bei der Zuckerinversion, sondern dafs sie auf Zwischenreaktionen beruht. — Die Einw. von Brom auf Phenol u. Anilin verläuft so schnell, dafs sie zeitlich nicht verfolgt werden kann. Man kann aber die relative Geschwindigkeit solcher Rkk. messen, indem man einen dritten Stoff zusetzt, der noch schneller reagiert, und die Verteilung des einwirkenden Stoffes untersucht. Setzt man z. B. zu Phenol Jodkalium und fügt Brom zu, so reagiert das Brom mit beiden Stoffen in verschiedenem Verhältnis. Untersucht man dann die Einw. von Brom auf ein Gemisch von Anilin und Jodkalium oder von Phenol und Jodkalium bei anderer Temperatur oder bei Ggw. eines Katalysators, so ergiebt die Menge des entbundenen Jods das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von Jodkalium u. den organischen Stoffen u. damit auch dieser unter einander. Die Verteilung des Broms zwischen Jodkalium und Phenol verschiebt sich bei steigender Temperatur so, dafs dabei Phenol mehr angegriffen wird. Man kann dies dahin deuten, dafs die Rk. eine dauernde ist. Das Jodkalium ist schon bei gewöhnlicher Temperatur völlig dissociiert. Die kleine Dissociation der organischen Stoffe wird aber mit steigender Temperatur vermehrt. Aus dem Beispiel ergiebt sich, dafs auch auf die Deutung von Rkk. organischer Stoffe die Dissociationstheorie angewandt werden kann. (Bull. de l'Ac. des Sc. de Cracovie **1901.** 22—59. Sep. v. Vf.) Bodländer.

Georg A. Hulett, *Beziehungen zwischen Oberflächenspannung und Löslichkeit.* Weil jede Fl. und vermutlich auch jeder feste Körper das Bestreben hat, seine Oberfläche zu verkleinern, und die Berührungsfläche zwischen einem festen Körper und seiner Lsg. um so gröfser ist, je kleiner die Teilchen des festen Körpers sind, besteht eine Tendenz zur Umwandlung feiner Ndd. in gröfsere Krystalle. Diese tritt wahrscheinlich dadurch in Thätigkeit, dafs die feineren Ndd. leichter l. sind, während ihre gesättigten Lsgg. für die gröfseren Partikel übersättigt sind, so dafs sich beständig die feineren Teile lösen, die gröfseren aus der Lsg. niederschlagen. Eine erhebliche Vermehrung der *Löslichkeit* durch feinere Verreibung eines festen Körpers konnte am *Gips* nachgewiesen werden. Eine für Gipsstückchen von 0,002 mm und mehr Durchmesser gesättigte Lsg. enthält im Liter bei 25° 15,33 Millimol. Verreibt man den Gips, bis seine Teilchen nur 0,0003 mm Durchmesser besitzen, so steigt die Löslichkeit bis auf 18,2 Millimol. Die Lsg. scheidet allmählich den zuviel gelösten Gips aus, bis ihre Konzentration die normale von 15,33 Millimol wird, während die Gipsteilchen von kleinerem Durchmesser als 0,002 mm allmählich verschwinden. Wegen der geringen Härte des Gipses bildet sich auch beim Schütteln gröfserer Krystalle

ein feines Pulver, dessen Ggw. eine Erhöhung der gelösten Menge bis um $5^1/_2$ % bedingt. Verunreinigungen des Gipses waren nicht die Ursache dieser durch Leitfähigkeitsmessungen und direkte analytische Bestimmung nachgewiesenen Löslichkeitserhöhungen.

Während die *Löslichkeit des Bariumsulfats* bei einer Korngröfse von nicht unter 0,0019 mm 2,29 Millimol beträgt, steigt sie bei einer Korngröfse von 0,0001 mm auf 4,15 Millimol u. bei noch feinerer Verreibung mit Quarz um weitere 20%. Die *Löslichkeit des Quecksilberoxyds* ist zu klein, als dafs sie durch die Analyse oder die Leitfähigkeit hätte bestimmt werden können; sie wurde kolorimetrisch ermittelt. Die normalgesättigte Lsg. des grobkörnigen roten Oxyds enthielt 50 mg = 0,231 Millimol im Liter, während die Löslichkeit des sehr fein zerriebenen Pulvers 150 mg = 0,694 Millimol ist. Es wurde angenähert die gemeinsame Oberflächenenergie an der Grenze zwischen Lsg. und festem Körper zu 100—150 abs. Einheiten gerechnet. (Vgl. Ostwald, Z. physik. Ch. **34**. 495; C. **1900**. II. 622.) (Z. physik. Ch. **37**. 385—406. 18/6. Univ. of Michigan.) Bodländer.

E. H. Loomis, *Über den Gefrierpunkt wässeriger Lösungen von Nichtelektrolyten.* II. (Vgl. Z. physik. Ch. **32**. 3; C. **1900**. I. 897.) Beobachtungen über den Nullpunkt des für die Messungen seit Jahren benutzten Thermometers ergeben Schwankungen, die aufserhalb der sonst für wahrscheinlich angesehenen Fehlergrenzen liegen und sogar auf plötzliche Änderungen des Nullpunktes deuten. Es darf daher die Genauigkeit solcher Messungen nicht für so grofs angesehen werden, wie es vielfach geschieht. Neue Messungen wurden an Lsgg. von Milchzucker, Maltose, Lävulose, Dulcit, Acetamid und Salicin angestellt. Bei äufserster Verdünnung haben diese Stoffe in äquimolekularer Lsg. denselben Gefrierpunkt; die Molekulardepression ist 1,86—1,85. Nur Acetamid hat die Molekulardepression 1,83 in äufserster Verdünnung Die auf g-Moleküle in 1000 g W. bezogene Molekulardepression bleibt für verschiedene Konzentrationen konstant bei Methyl- und Äthylalkohol, Dextrose, Lävulose, Mannit, Dulcit, Glycerin und Chloralhydrat; sie nimmt bei steigender Konzentration bei Rohrzucker, Milchzucker und Maltose gleichmäfsig zu und bei n-Propylalkohol, n-Butylalkohol, Amylalkohol, Aceton, Acetamid, Anilin und Salicin gleichmäfsig ab.

Die Abweichung von den Gasgesetzen bei Rohrzucker, Milchzucker und Maltose kann vielleicht ähnlich wie nach van der Waals bei Gasen auf das nicht zu vernachlässigende Eigenvolum der Moleküle zurückgeführt werden, während die Abnahme der Molekulardepression bei steigender Konzentration bei Propylalkohol und den übrigen Stoffen auf Rechnung der Anziehung zwischen den Molekülen zu setzen ist. Die starke Abnahme der Molekulardepression bei Anilin und bei anderen aromatischen Stoffen, Phenol, Pyrokatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol, Benzamid ist wahrscheinlich auf Molekularassociation in wss. Lösung zurückzuführen· Von den bisher untersuchten 26 Nichtelektolyten zeigt keiner bei extremer Verdünnung abnorm hohe Werthe der Molekulardepression; keiner also erleidet die geringste Dissociation. (Z. physik. Ch. **37**. 407—25. 18/6. Princeton University.) Bodl.

Hans Jahn, *Über den Dissociationsgrad und das Dissociationsgleichgewicht stark dissociierter Elektrolyte. Zweite Mitteilung.* (Vgl. Z. physik. Ch. **36**. 452; C. **1900**. II. 869.) Man gelangt, wie der Vf. berichtigt, nur mit Hilfe der Annahme, dafs auch für die Konzentrationen der Ionen u. der undissociierten Moleküle das Massenwirkungsgesetz gilt, von den voraussetzungslosen Formeln von Helmholtz, bezw. Arrhenius zu der Formel von Nernst. Die aus den Gefrierpunktserniedrigungen berechneten Ionenkonzentrationen stehen, wie der Vf. an den Messungen von Hausrath u. Loomis nachweist, nur bei Salzsäure, Kaliumchlorid u. Ammoniumchlorid, nicht aber bei Natriumchlorid, Kaliumnitrat und Natriumnitrat mit dem Quotienten

$\mu_v : \mu_\infty$ in Übereinstimmung. Die verdünntesten Lsgg. von Chlornatrium ergeben die vom Massenwirkungsgesetz geforderte Konstanz des Verhältnisses des Quadrates der Ionenkonzentration zur Konzentration der undissociierten Moleküle. Der Quotient steigt aber bei nur wenig konzentrierteren Lsgg. Die scheinbare Ungültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für Lsgg. von starken Elektrolyten führt der Vf. darauf zurück, dafs die Ionen wegen ihrer Ladungen auch in verd. Lsgg. eine Wechselwirkung auf einander üben, die für ungeladene Moleküle bei so grofsen Verdünnungen nicht besteht. Setzt man diese Beeinflussung der Ionen auf einander bei der Ableitung des Massenwirkungsgesetzes für die Lsgg. in Rechnung, so gelangt man zu einer Formel:

$$\frac{C^2}{c-C} \lambda^{-C} = k,$$

wo C die Konzentrationen der Ionen, c die Gesamtkonzentration, λ und k Konstanten sind. Nur bei sehr kleinen Werten von C wird der Faktor λ^{-C} so nahe $= 1$, dafs die Gleichung in die gewöhnlich benutzte Gleichung der Dissociationsisotherme übergeht. Indem der Vf. die Werte von λ u. k aus den Gefrierpunktserniedrigungen von zwei Lsgg. eines Salzes berechnet, gelangt er zu Werten, die auch für die übrigen Konzentrationen nahe konstant sind. Wenn die Gleichung der Dissociationsisotherme demnach für starke Elektrolyte modifiziert werden mufs, mufs auch die Formel der Konzentrationsketten von Nernst eine Modifikation erfahren. Allerdings genügt die kleine Korrektion nicht, um die früher beobachteten Abweichungen zwischen dem Dissociationsgrade aus der Leitfähigkeit und aus der elektromotorischen Kraft zu erklären. Es ist aber die Messung der letzteren mit Chlorsilber- oder mit Calomelelektroden noch nicht so einwandsfrei, dafs weitgehende Schlüsse daraus gezogen werden können. (Z. physik. Ch. 37. 490—503. 18/6. Berlin.) Bodländer.

Anorganische Chemie.

A. Ladenburg, *Über die Dichtigkeit des Ozons.* Vf. hat die Arbeit von Otto (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1118; C. **1901**. I. 1191) nur nach dem Bericht in den C. r. d. l'Acad. des sciences gekannt, und dieser enthält nichts Beweisendes über die D. des Ozons. In der wohl aufserhalb Frankreichs kaum bekannt gewordenen Dissertation Otto's finden sich nun allerdings Sätze, deren Verwirklichung zu Vf.'s Methode der Dichtigkeitsbestimmung des Ozons geführt hätten. Eine Priorität könne aber Otto daraus nicht herleiten, da er anscheinend darauf z. Z. gar keinen Wert gelegt hat und zudem nichts zu ihrer Verwirklichung unternommen hat. Die von Otto thatsächlich ausgeführte Dichtebestimmung des Ozons ist für ganz wertlos zu erachten, da sie auf einem Zirkelschlufs beruht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1834. 22/6. [21/5.].) Roth.

W. H. Sodeau, *Die Zersetzung von Chloraten. IV. Die vermutete „mechanische" Erleichterung der Zersetzung des Kaliumchlorats.* Aus einem Experiment, bei welchem durch Hinzufügen von 1% Bariumsulfat der Betrag der Zers. des Kaliumchlorats um 500% vergröfsert wurde, hatte Veley geschlossen, dafs die Zers. allgemein durch chemisch unwirksame Körper in Pulverform erleichtert würde. Vf. hat nun bei Wiederholung der Verss. gefunden, dafs der Zersetzungsbetrag im Mittel nur um 16% anwächst, eine geringe Erleichterung, welche sich durch B. von etwas Bariumchlorat infolge doppelter Umsetzung erklärt. Die angenommene Erleichterung der Zers. des Kaliumchlorats durch chemisch nicht einwirkende, feste Teilchen ist daher nicht experimentell erwiesen, u. wenn sie überhaupt existiert, genügt sie nicht, um auch nur einen kleinen Teil der Einw. der Oxyde von Mangan, Eisen, Kobalt,

Nickel und Kupfer zu erklären. Die Einw. dieser letzteren Substanzen erscheint daher als eine rein chemische. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 149—50. 17/6. [15/6.].)

FAHRENHORST.

F. J. Machalske, *Elektrolytische Darstellung des Phosphors.* Was als elektrolytische Darst. bezeichnet ist, scheint nichts als der bekannte elektrothermische Prozefs der Phosphordarstellung zu sein. (Elektrochem. Zeitschr. **8**. 59—62. 1/6.)

BODLÄNDER.

Berthelot, *Neue Untersuchungen über die Neutralisation der Phosphorsäure.* Versetzt man Phosphorsäure mit steigenden Mengen Kalkwasser, so fällt erst ein Nd., nachdem das erste Atom Wasserstoff neutralisiert ist. Der Nd. hat die Zus. $CaH.PO_4$. Die Phosphorsäure ist fast völlig gefällt, wenn man auf ein Molekül zwei Moleküle Ätzkalk zugesetzt hat. Setzt man weiter Kalk zu, so setzt sich der Nd. sehr langsam um; die Umsetzung schreitet aber noch fort, nachdem die Verb. $Ca_3(PO_4)_2$ gebildet ist. Es scheint sich ein Salz mit $4CaO$ auf $1P_2O_5$ zu bilden. Es ist bemerkenswert, dafs ein solches Salz, der Isoklas, in der Natur vorkommt. Setzt man Kalk zu Phosphorsäure, so schlägt die Farbe von Methylorange um, wenn das Monocalciumphosphat, $CaO \cdot P_2O_5$, gebildet ist. Setzt man aber umgekehrt Phosphorsäure zu Kalk, so findet Farbenumschlag statt, wenn die Verbindung $2CaO \cdot P_2O_5$ entstanden ist. Bei der doppelten Umsetzung zwischen Alkaliphosphaten und Calciumsalzen fällt keineswegs immer das Tricalciumsalz, sondern zuweilen auch das Dicalciumsalz. Bei Anwendung von Bariumsalzen entsteht ein Doppelsalz $P_2O_5 \cdot 2BaO \cdot 2NaOH$. Die durch Einw. von Kalkwasser auf das Dicalciumsalz entstehenden stärker basischen Salze setzen sich nicht klar ab; sie können aber aus der fast kolloidalen Suspension durch Chlornatrium oder durch Erwärmung abgeschieden werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1277—81. [3/6.*].)

BODLÄNDER.

W. Ramsay u. H. S. Hatfield, *Vorläufige Mitteilung über Borhydride.* Vff. haben die früheren Verss. von JONES und TAYLOR (J. Chem. Soc. London **39**. 213; C. **81**. 292) über die Einw. von HCl auf Bormagnesium wieder aufgenommen und versucht, aus dem erhaltenen Gasgemenge mit Hilfe von flüssiger Luft Borwasserstoffe zu isolieren. Beim Durchleiten der Gase durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Waschflasche schieden sich weifse Krystalle ab, welche sich beim Erwärmen verflüssigten und dann zu einem Gas von unangenehmem Geruch verflüchtigten, das mit grüner Flamme brannte. Seine D. betrug 19,36. Durch elektrische Funken wurde es zers. unter B. von Bor, welches in Fasern die Elektroden verband und den Strom leitete. Die Volume des Gases vor und nach der Zers. verhielten sich wie 2 : 3. Diese Verss., sowie die Wägung des aus einer bekannten Menge Gas bei der Zers. abgeschiedenen Bors machen es wahrscheinlich, dafs das in W. unl. und recht beständige Gas im wesentlichen aus dem Borwasserstoff B_3H_3 besteht.

Der Wasserstoff, welcher die gekühlte Waschflasche passiert hatte, brannte noch mit grüner Flamme, sogar nach dem Passieren eines rotglühenden, mit unglasierten Thonstücken gefüllten Glasrohres, enthielt also noch Borwasserstoff. Letzterer wurde durch Diffusion angereichert, mit flüssiger Luft abgekühlt und einem Druck von zwei Atmosphären unterworfen. Hierbei wurde eine kleine Menge fest, verflüchtigte sich aber sofort wieder mit Verminderung des Druckes. Die Verss. ergaben, dafs das angereicherte Gas wahrscheinlich aus einem Gemenge von Wasserstoff mit 26,5% des Borwasserstoffs BH_3 bestand.

Andere Verss., die Verb. B_3H_3 darzustellen, sind nicht erfolgreich gewesen. Das kondensierbare Gas bestand bis jetzt aus einer Verb., welche durch festes Kaliumhydroxyd oder konz. H_2SO_4 zers. wurde unter Anwachsen des Volums. Die D. betrug 18,1. Durch Funken wurde es unter Borabscheidung zers. Es scheinen daher zwei Verbb. der Zus. B_3H_3 zu existieren, eine beständige und eine unbeständige.

Betrachtet man überhaupt die Wasserstoffverbb. des Bors, so scheinen folgende existenzfähig zu sein:

BH_3	H_2B-BH_2	$H_2B-BH-BH_2$	gesättigt.
	$HB=BH$	$H_2B-B=BH$	ungesättigt.

cyklogesättigt.

cykloungesättigt.

Die beständige Verb. der Formel B_3H_3 ist nun wahrscheinlich die Cykloverb., welche Cyklotriboren genannt werden könnte. Triboren besitzt vielleicht die oben gegebene ungesättigte Formel.

Der nach der Behandlung des Bormagnesiums mit HCl bleibende Rückstand gab beim Erhitzen Wasserstoff ab, welcher etwas Bor enthielt. Dieser entstammt sicherlich vorhandenen festen Borwasserstoffen, doch konnten diese noch nicht von dem beigemischten Bor getrennt werden. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 152—54. 17/6. [15/6.].) FAHRENHORST.

A. Recoura, *Einwirkung eines Metallhydrats auf die Lösungen von Salzen anderer Metalle. Basische Salze zweier Metalle.* Gewisse Metallhydrate verbinden sich, wenn sie mit Lsgg. von Salzen anderer Metalle zusammengebracht werden, sehr leicht mit diesen unter B. eines basischen Salzes der beiden Metalle. — Erhitzt man Cuprihydrat mit einer $ZnSO_4$-Lsg. unter Rühren allmählich bis zum Sieden, so wird das lebhaft blaue Hydrat zwischen 70 und 75° plötzlich blafs bläulichgrün. Die einige Minuten im Sieden erhaltene Fl. enthält kein Cu; der flockige Nd. besteht, gleichgültig wie lange zum Sieden erhitzt wurde, aus einer Verb. von 3 Mol. Cuprihydrat mit 1 Mol. $ZnSO_4$ = $3CuO \cdot ZnO \cdot SO_3$ + aq. Gegenüber sd. Sodalsg. ist dieser Körper beständig; es liegt also eine Verb. und nicht ein einfaches Gemisch von basischem Kupfer- und Zinksulfat vor. Bei den anderen Metallsulfaten erforderte die B. der entsprechenden Verb. des Cuprihydrats bisweilen ein- bis zweistündiges Erhitzen. Auch bei gewöhnlicher Temperatur tritt eine Verb. des Cuprihydrats mit den Metallsulfaten ein, allerdings bedeutend langsamer; auch sind die Verb. hier nicht gleichmäfsig zusammengesetzt. — Gewonnen wurden in der Siedehitze die Verbb.: $3CuO \cdot ZnO \cdot SO_3$ (schwach bläulichgrün), $3CuO \cdot CdO \cdot SO_3$ (blafs blau), $3CuO \cdot MnO \cdot SO_3$ (graugrün), $3CuO \cdot CoO \cdot SO_3$ (blafs grünlich), $16CuO \cdot 5(NiO \cdot SO_3)$ blafs grünblau), $3CuO \cdot CuO \cdot SO_3$ (blafsgrün), in der Kälte die Verbb.: $24CuO \cdot 7(ZnO \cdot SO_3)$ (blafsblau), $20CuO \cdot 6(CdO \cdot SO_3)$ (lebhaft blau), $24CuO \cdot MnO \cdot SO_3$ (grün), $24CuO \cdot CoO \cdot SO_3$ (blau), $20CuO \cdot NiO \cdot SO_3$ (lebhaft blau), $3CuO \cdot CuO \cdot SO_3$ (blafsgrün).

Das Cuprihydrat verbindet sich also in der Siedehitze mit allen Sulfaten, das Nickelsulfat ausgenommen, zu Verbb. von der Zus. $3CuO \cdot MO \cdot SO_3$, jedoch lassen sich aus dieser Gleichförmigkeit keine Schlüsse ziehen, denn man trifft sie, wie Vf. später zeigen wird, bei den entsprechenden basischen Verbb. der Chloride nicht wieder. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1414—16. [10/6.*].) DÜSTERBEHN.

C. van Eyk, *Über die Bildung und Umwandlung der Mischkrystalle von Kaliumnitrat und Thalliumnitrat.* (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **4**. 118—54. — C. **1900**. I. 8.) BODLÄNDER.

V. Thomas, *Über die Chlorobromide des Thalliums.* Die B. der durch Einw. von Br auf das Thallochlorid in Ggw. von W. entstehenden Chlorobromide (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 892. 1208; **132**. 80; C. **1900**. I. 85. 215. 361) läfst sich auf zweierlei Weise erklären. — 1. B. von Chlorobromiden des Typus $TlClX_n$, welche in Ggw. von W. unbeständig sind und in andere Chlorobromide zerfallen, von denen die einen reicher an Cl, die anderen reicher an Br sind. — 2. Bindung von Br und teilweiser Ersatz des Cl durch dieses Halogen. — Zur Bestätigung der

ersteren, mit den Resultaten seiner früheren Verss. am besten im Einklang stehenden Hypothese hat Vf. die Bromierung des Thallochlorids in Ggw. verschiedener Lösungsmittel (Chlf., CS_2, CCl_4) und die Bindung von Brom auf trocknem Wege durch das Thallochlorid studiert und folgende Resultate erhalten. Überschüssiges Br reagiert in Ggw. indifferenter Lösungsmittel ($CHCl_3$, CCl_4) unter B. des *Chlorobromids* $Tl_3Cl_2Br_4$. In Ggw. von Lösungsmitteln, welche, wie das CS_2, fähig sind, mit den Halogenen in Rk. zu treten — es bildeten sich gleichzeitig lange, farblose Nadeln, die wahrscheinlich den von HELL u. URECH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 990; **16**. 1144) beschriebenen Verbb. analog sind —, geht das Thallochlorid in das *Dibromid*, $TlBr_2$, über, und zwar ist diese Umwandlung bei Ggw. einer genügenden Menge Br eine vollständige. Auf trocknem Wege, durch Überleiten von Bromdämpfen über Thallochlorid in der Kälte, bezw. durch Einw. überschüssigen Broms auf dieses Salz im Rohr bei 100—120° entsteht das *Additionsprodukt* TlClBr, dafs sich mit W. zu Chlorobromiden vom Typus Tl_2X_3 zers. — Der offenbar vor sich gehende Ersatz des Cl durch Br mufs der B. wenig beständiger Zwischenprodd. zugeschrieben werden, die fähig sind, mit dem Lösungsmittel in Rk. zu treten. Die Darst. eines Thallichlorobromids kann daher mit Aussicht auf Erfolg nur auf nassem Wege versucht werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1487—89. [17/6.*].) DÜSTERBEHN.

H. L. Wells und **F. J. Metzger**, *Cäsiumantimonfluoride und einige andere Antimondoppelhaloide.* Cäsiumfluorid und Antimonfluorid wurden dargestellt, indem Cäsiumcarbonat und Antimonoxyd je mit Fluorwasserstoffsäure im Überschufs behandelt wurden. Zu der Antimonlsg. wurde dann allmählich das Cäsiumsalz in kleinen Mengen hinzugesetzt, nach jeder Beigabe die Fl. abgedampft und bis zum Auskrystallisieren abgekühlt. Jedes homogene Prod. wurde für die Analyse abgesondert und mit dem Prozefs so lange fortgefahren, bis die Fl. einen grofsen Überschufs von Cäsiumfluorid enthielt. Bei der Analyse der Einzelprodd. wurde das Antimon als Sulfid gefällt u. das Cs als normales Sulfat gewogen. Dargestellt und analysiert wurden folgende fünf Salze: 1. $CsF \cdot 2SbF_3$. Schöne, durchsichtige Nadeln, erhalten durch Hinzufügen von 2—3 g Cäsiumfluorid zur Lsg. von etwa 50 g Antimonfluorid in etwas verd. Flufssäure. — 2. $CsF \cdot 3SbF_3$. Starke, durchsichtige Prismen, die man beim Abdampfen u. Abkühlen der Mutterlauge von 1 erhält, oder wenn man relativ weniger Cäsiumfluorid mit einer konzentrierteren Antimonfluoridlsg. zusammenbringt. — 3. $4CsF \cdot 7SbF_3$. Durchsichtige Tafeln, die beispielsweise erhalten wurden durch Zufügen von 4 g Cäsiumfluorid zur Mutterlauge von 2. und Abkühlen. Die Analysenresultate differieren so, dafs die Formel nicht als vollkommen sicher gelten kann. — 4. $CsF \cdot SbF_3$. Prismen, welche entstanden, wenn die Cäsiumfluoridlsg. nahezu konz. war. — 5. $2CsF \cdot SbF_3$ entsteht, wenn gegenüber dem Antimonfluorid sehr viel Cäsiumfluorid vorhanden ist. Augenscheinlich rhombische Prismen. — 6. *Cäsiumantimonjodid*, $3CsJ \cdot 2SbJ_3$. Ein rotes, oktaedrische Gestalten bildendes Salz und ein gelbes, in hexagonalen Tafeln. Das erstere wurde durch Mischen von Antimon- u. Cäsiumjodid in ziemlich starker Jodwasserstoffsäure erhalten. Das zweite aus viel schwächerer S. (Verdünnen mit W., Kochen und Abkühlen). — Aufser dem von SETTERBERG (Ófersigt K. Vetensk. Akad. Förhandl. **1882**. 23) beschriebenen Salz, $CsCl \cdot SbCl_3$, gelang schliefslich nur noch durch Abkühlen der warmen, ziemlich konz. Lsgg. die Darst. des Salzes $CsF \cdot SbF_4OH$ in Bündeln von durchsichtigen Nadeln. (Am. J. Science [4] **11**. 451—56.) HAZARD.

Kurt Arndt, *Über Bariumnitrit.* Bei den Bemühungen, diesen Stoff in möglichst reinem Zustande herzustellen, fand der Vf., dafs eine grofse Zahl der in den Handbüchern angegebenen Methoden nicht dafür geeignet ist, und ferner, dafs das MERCK'sche Barium nitrosum purissimum ein Gemisch von Nitrit und Nitrat ist.

Die üblichen Methoden der Umkrystallisation erwiesen sich ebenfalls als unzureichend zur Trennung von den von der Herstellung verbleibenden Verunreinigungen. — Dagegen führte die Herstellung durch doppelte Umsetzung von Silbernitrit und Bariumchlorid zum Ziele, wobei sich Schütteln mit reinem Seesand zur Zerteilung des Silbernitrits sehr wirksam erwies.

Dem Bariumnitrit kommt offenbar die Zus. $Ba(NO_2)_2 \cdot H_2O$ zu, wenngleich die meisten Proben durch teilweise Verwitterung einen geringeren Wassergehalt hatten. Das Salz ist in W. unter Abkühlung sll.; die Dichte einer Lsg., die 15,0005 g in 100 ccm enthielt, betrug bei 16° 1,1140. Die Lsg. ist zunächst ohne Wirkung auf Lackmuspapier, erst beim Trocknen tritt Blaufärbung ein, was der Vf. auf Zers. beim Trocknen zurückführt. F. 220°. Die Zers. beim Erhitzen des trocknen Salzes ist nicht sehr grofs. Der Permanganattiter der Lsg. ändert sich ebenfalls nicht übermäfsig rasch. (Z. anorg. Ch. **27**. 341—58. 12/6. [2/4.] Charlottenburg. Elektrochem. Lab. der Kgl. Techn. Hochschule.) Böttger.

Pietro Spica, *Über die angebliche Veränderung der Eigenschaften des Aluminiums.* Vf. hat die Verss. von Le Bon (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 706; C. **1900**. II. 1146) bezüglich des Aluminiums wiederholt, da sie ihn an eigene ältere Beobachtungen aus dem Jahre 1893 erinnerten. Nach den Verss. des Vf.'s tritt aber die B. von Thonerdestreifen meist nur ein, wenn das Aluminium länger als 2 Minuten mit dem Quecksilber durchgeschüttelt wird, und die Erscheinung wiederholt sich an derselben Stelle des Aluminiums nach Entfernung der gebildeten Thonerde höchstens ein- bis zweimal. Ähnlich verhält es sich mit dem Phänomen der Zers. des Wassers, die nur bei längerer Einw. von Hg auf Al und dann höchst langsam stattfindet und nach einiger Zeit ganz aufhört. Am besten zeigt sich diese Thonerdebildung, wenn man die Al-Streifen in ein Bad bringt, das sehr kleine Mengen von $HgCl_2$ und HCl enthält (etwa 2—3 Tropfen der gewöhnlichen Lsgg. dieser Reagenzien in 15—20 ccm W.), und sie nach wenigen Minuten herausnimmt. Dann oxydieren sie sich sehr rasch an der Luft und zers. W., verlieren aber auch wieder diese Eigenschaften nach 2—3maliger Behandlung. Jedenfalls ist die Annahme einer Veränderung der chemischen Eigenschaften von Elementen wie Al, Hg und Mg, von der Hand zu weisen. (Boll. Chim. Farm. **40**. 341—45. Mai. [Februar.] Padua. Chem. pharmazeut. und toxikolog. Univ.-Lab.) Roth.

Richard Jos. Meyer und Richard Jacoby, *Die Doppelnitrate des vierwertigen Ceriums und des Thoriums.* Die hauptsächlichsten Ergebnisse mit Bezug auf die Doppelsalze des vierwertigen Ceriums sind schon früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2135; C. **1900**. II. 420) beschrieben worden. Diese Mitteilung bildet eine Vervollständigung in Bezug auf geschichtliche Angabe und die Eigenschaften der einzelnen Salze.

Über die analytischen Methoden ist zu erwähnen, dafs der Gehalt an Salpetersäure nach der von Spiegel (Ber. Dtsch. chem. Ges. [3] **23**. 1361) vervollkommneten Schulze-Tiemann'schen Methode oder mit Hilfe des Lunge'schen Nitrometers bestimmt wurde. Zur Ermittelung des „aktiven Sauerstoffs" wurde das von v. Knorre (Ber. Dtsch. chem. Ges. [3] **33** 1924; C. **1900**. II. 398) angegebene Verf. benutzt. Cerium und Thorium wurden als Dioxyde durch Glühen der Salze oder gefällten Oxalate bestimmt. Die Wasserbestimmung im Verbrennungsrohr mit Bleioxyd war meist mit grofsen Schwierigkeiten verbunden. — Die Lsg. des zur Herstellung der Doppelsalze benutzten *Cerinitrats* entfärbt sich infolge hydrolytischer Spaltung, die sich durch Änderung der Leitfähigkeit bestimmen und durch HNO_3 rückgängig machen läfst.

Thoriumdoppelnitrate. *Dikaliumthoriumnitrat*, $K_2Th(NO_3)_6$ durch Eindunsten einer Lsg. entsprechender Mengen KNO_3 und $Th(NO_3)_4$, bildet mehrere mm lange

Prismen, die aus feuchter Luft W. aufnehmen. *Monokaliumthoriumnitrat*, $KTh(NO_3)_5 \cdot 9(?)H_2O$, in entsprechender Weise darstellbar, bildet seidenglänzende, dünne Blättchen. *Saures Trikaliumthoriumnitrat*, $H_3K_3Th(NO_3)_{10} \cdot 4H_2O$, große, mehrere Zentimeter lange, aber rasch verwitternde Krystalle. Das *Natriumthoriumnitrat*, $NaTh(NO_3)_5 \cdot 9H_2O$ ähnelt sehr dem K-Salz. Mit $NH_4 \cdot NO_3$ bildet $Th(NO_3)_4$ unter entsprechenden Bedingungen *Mono-*, resp. *Diammoniumthoriumnitrat*: $NH_4 \cdot Th \cdot (NO_3)_5 \cdot 5H_2O$, resp. $(NH_4)_2Th \cdot (NO_3)_6$. Das letztere bildet mit dem entsprechenden K-Thoriumnitrat isomorphe Mischungen. Mit *Rubidium-* und *Cäsiumnitrat* konnten nur die Doppelsalze Rb_2, resp. $Cs_2Th(NO_3)_6$ erhalten werden. $AgNO_3$, $LiNO_3$ und $TlNO_3$ ergaben keine Doppelsalze. Mit den Nitraten zweiwertiger Metalle wurden Doppelsalze vom Typus $R^{II}Th(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$ erhalten, und zwar: *Magnesiumthoriumnitrat*, $MgTh(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$, große monosymmetrische Krystalle, die sehr hyproskopisch sind. Dasselbe gilt vom *Zinkthoriumnitrat*, $ZnTh(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$, *Nickelthoriumnitrat*, *Kobaltthoriumnitrat* und *Manganthoriumnitrat*.

Mit den Nitraten des Ba, Sr, Ca, Cu, Cd und Pb wurden keine Doppelsalze erhalten, dagegen wirkte Calciumnitrat wie beim Ceriumnitrat auch auf die Krystallisation des Thoriumnitrats befördernd. Die Lsg. des Thoriumnitrats ist ebenfalls weitgehend hydrolytisch gespalten. Die Isomorphiebeziehungen zwischen den Salzen des Thoriums und des vierwertigen Ceriums sollen den Gegenstand einer besonderen Untersuchung bilden (Z. anorg. Ch. **27**. 359—89. 12/6. [25/4.] Berlin. Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium.) Böttger.

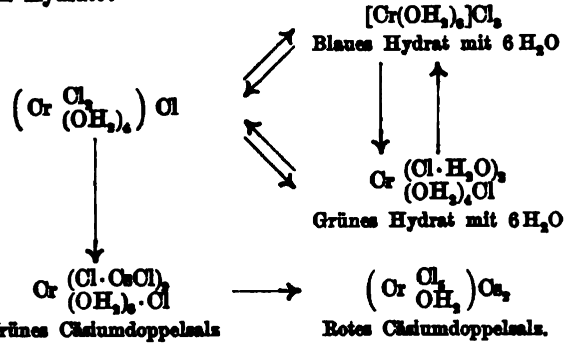
A. Werner u. **Al. Gubser**, *Über die Hydrate des Chromchlorids*. Die Ergebnisse der Verss. sind, daſs es zwei Hydrate der Formel $CrCl_3 + 6H_2O$, ein grünes und ein graublaues, ferner die Hydrate $CrCl_3 + 10H_2O$ und $CrCl_3 + 4H_2O$ giebt. Über die Beziehungen der Hexahydrate hat sich herausgestellt, daſs das graublaue violette Lsgg. giebt, in denen es nach Gefrierpunktsbestimmungen in ein Chrom- u. drei Chlorionen zerfallen ist. — Das grüne Salz zeigt ein wesentlich verschiedenes Verhalten. Mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen läſst sich die Umwandlung des gel. Stoffes in das System, das beim Lösen des graublauen Hydrats entsteht, nachweisen. Aus dem Werte der Leitfähigkeit ergiebt sich in Übereinstimmung mit Molekulargewichtsbestimmungen das Resultat, daſs das grüne Chlorid zunächst in zwei Ionen zerfällt. Ebenso lieſs sich durch Chlorbestimmungen zeigen, daſs nicht, wie Peligot und Jörgensen angeben, $^2/_3$, sondern bei 0° u. raschem Arbeiten nur $^1/_3$ direkt mit $AgNO_3$ fällbar ist. Die Angabe der genannten Forscher erklärt sich dadurch, daſs bei Zimmertemperatur und raschem Arbeiten etwa die $^2/_3$ des Chlors entsprechende Menge Chlorsilber erhalten wird. Den Ausdruck dieser Verhältnisse formulieren die Vff.: $(CrCl_2)Cl + 6H_2O$.

Das Tetrahydrat, welches aus dem grünen Hexahydrat beim Entwässern über Trockenmitteln entsteht, liefert Lsgg., die mit denen des grünen Hydrats übereinstimmen. Daraus leiten die Vff. die Auffassung ab, daſs dem Kation des grünen Chlorids die Zus. $Cr{Cl_2 \atop (OH_2)_4}$ zukommt. Der leichten Verbindungsfähigkeit mit zwei Verbindungsgewichten W. ist die B. von Doppelsalzen, z. B. mit Cäsiumchlorid, an die Seite zu stellen. Die Umwandlung des graublauen Hexahydrats in das grüne Tetrahydrat, wobei also ein Funktionswechsel des Chlors stattfindet, deuten die Vff. durch das Schema:

$$[Cr(OH_2)_6]Cl_3 = 2H_2O + \left(Cr{Cl_2 \atop (OH_2)_4}\right)Cl.$$

Die Isomerie der beiden Hexahydrate, welche auf die verschiedene Bindung des W. zurückgeführt wird, bezeichnen die Vff. als „*Hydratisomerie*". Die vier Wassermoleküle haben nach den Vff. im grünen Hexahydrat dieselbe Funktion wie Ammoniak

in Metallammoniakverbb. Durch folgendes Schema ergiebt sich der Zusammenhang der verschiedenen Hydrate:



Experimentelles. a) Graublaues Hydrat, *Hexaquochromchlorid*, scheidet sich aus einer Lsg. des grünen Hexachlorids beim Einstellen in eine Kältemischung und zeitweiligem Durchleiten von Chlorwasserstoff ab. Es ist zerfließlicher als das grüne Salz, in A. ll., in Aceton unl. Die wss. Lsg. ändert beim Erwärmen ihre Farbe in grün, wird aber beim Erkalten blau. — b) Die Lsgg. des grünen Hydrats zeigen unabhängig von der Darst. aus violettem $CrCl_3$ oder aus Chromsäure dieselben Eigenschaften. Die Leitfähigkeit nimmt rasch zu, bis der Wert der Lsg. des violetten Hydrats erreicht ist. Die Verss., das Molekulargewicht in alkoh. Lsg. nach der Siedemethode zu bestimmen, ergaben keine übereinstimmenden Werte. In W. u. A. ist es ll., wl. in Aceton, unl. in Ä. — d) $\left(Cr\begin{matrix}Cl_2\\(OH_2)_4\end{matrix}\right)\left(Co\begin{matrix}(NO_2)_4\\(NH_3)_2\end{matrix}\right) + 2H_2O$ entsteht in Gestalt goldglänzender Krystallblätter beim Zugeben von grünem $CrCl_3$ zu einer wss. Lsg. von Tetranitrodiamminkobaltammonium. — e) *Grünes Cäsiumchromchlorid*, $\left(Cr\begin{matrix}Cl_2\\(OH_2)_4\end{matrix}\right)Cl + 2CsCl$, krystallisiert aus einer durch eine Kältemischung gekühlten Lsg. — f) *Rotes Rubidiumchromchlorid*, $\left(Cr\begin{matrix}Cl_5\\(OH_2)\end{matrix}\right)Rb_2$, scheidet sich in feinen, rotvioletten Krystallen beim Eindampfen der Lsg. unter Einleiten von HCl ab. — g) Das entsprechende *Lithiumchromchlorid* krystallisiert mit $4H_2O$ und ist sehr hygroskopisch. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1579—1604. 8/6. [Mai.] Zürich. Univ.-Lab.)

BÖTTGER.

J. Férée, *Über das elektrolytische Chrom.* Vf. erhielt beim Elektrolysieren einer $CrCl_3$-Lsg. mit Hilfe eines Stromes von 0,15 Amp. pro qcm und 8 Volt unter Benutzung einer Platinkathode einen festen Überzug von stahlgrauem Cr. Beim Ersatz des $CrCl_3$ durch Kaliumchromdoppelchlorid (266,5g$CrCl_3 \cdot 6H_2O$ = 1 Mol. und 223,5 g KCl = 3 Mol., gel. in 1 l W.) schied sich bei Benutzung einer Platinkathode von 15 qcm unter den gleichen Stromverhältnissen in 3 Stunden das Cr in einer Ausbeute von 45 % als silberweißes Metall ab. — Eine Wiederholung des Vers. von PLACET (C. r. d. l'Acad. des sciences **115**. 745; C. **93**. I. 201) verlief negativ. — Vf. erhielt einen Überzug von metallischem Cr auf Kupferblech, wenn er dieses mit Cr-Amalgam einrieb und sodann im H-Strom auf Rotglut erhitzte. — Das elektrolytisch gewonnene Cr besitzt eine bedeutende Härte, ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig und bedeckt sich bei Rotglut mit einer dünnen Schicht grünen Oxyds. Es wird weder von konz. H_2SO_4, noch von HNO_3 oder konz. Kalilauge angegriffen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 617—18. 20/6. Nancy. Chem. Inst. Lab. von GUNTZ.) DÜSTERBEHN.

J. Férée, *Über das Chromnitrid.* Das durch Dest. des Chromamalgams bei einer unter 350° liegenden Temperatur gewonnene pyrophorische Cr geht beim gelinden

Erhitzen im N-Strom unter Erglühen in Chromnitrid NCr über. Das Prod. entwickelt beim Glühen mit Natronkalk NH_3, ist unl. in HCl, HNO_3 und Königswasser. — Chromnitrid bildet sich ferner bei der Einw. von pyrophorischem Cr auf NH_3 oder Stickoxyd; im letzteren Fall wird es gemischt mit grünem Oxyd erhalten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 618. 20/6. Nancy. Chem. Inst. Lab. von GUNTZ.) DÜSTERBEHN.

J. Férée, *Über ein neues Chromoxyd CrO.* Chromamalgam zers. sich analog dem festen Eisenamalgam an der Luft in ein Gemisch von schwarzem Chromoxydul CrO und metallischem Hg, aus dem das CrO durch Dekantieren und Waschen mit W., A. und Ä. gewonnen werden kann. Wenig beständig; wird durch kräftiges Reiben in einem Mörser zum Erglühen gebracht und in grünes Oxyd verwandelt, verbrennt, an der Luft erhitzt, gleichfalls zu grünem Oxyd, unl. in verd. HNO_3 und H_2SO_4, reagiert mit verd. HCl im Sinne der Gleichung:

$$3CrO + 8HCl = CrCl_2 + 2CrCl_3 + 3H_2O + H_2;$$

die grünlich blaue, salzsaure Lsg. wird durch einige Tropfen HNO_3 sofort smaragdgrün gefärbt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 619—20. 20/6. Nancy. Chem. Inst. Lab. von GUNTZ.) DÜSTERBEHN.

J. Férée, *Über ein neues Hydrat des Chromsesquioxyds, $Cr_2O_3 \cdot H_2O$.* Nach den Angaben von BUNSEN (Pogg. Annal. **91**. 619) erhält man beim Elektrolysieren einer wss. Chromchloridlsg. an der negativen Elektrode je nach der Stromdichte H_2 ein schwarzes Oxydul (Zus. zwischen Cr_4O_5 und Cr_2O_3 schwankend) oder metallisches Cr, und zwar das letztere, wenn die Stromdichte 0,67 Amp. pro qcm beträgt. Wie Vf. fand, bildet sich dieses Oxydul in saurer Chromchloridlsg. nicht, gleichgültig, welche Stromdichte angewendet wird. Andererseits erhielt Vf. in salzsäurefreier Chromchloridlsg. selbst bei Anwendung großer Stromdichten kein metallisches Cr, dagegen schied sich im Elektrolyten ein schwarzes Pulver ab, welches alle Eigenschaften des BUNSEN'schen Oxyduls zeigte. Zur Darst. dieser Verb. verwendet man am besten eine 16%ig. wss. Lsg. von krystallisiertem Chromchlorid u. eine Platinblechkathode. — Entgegen den Angaben BUNSEN's ist diese Verb. kein Oxydul, sondern ein Hydrat des Chromoxyds von der Zus. $Cr_2O_3 \cdot H_2O$. Schwarzbraunes Pulver, unl. in SS., wird von HNO_3 und $HClO_3$ leicht angegriffen, geht im Vakuum bei etwa 400° oder beim Erhitzen an der Luft unter Erglühen in das grüne Oxyd über; mit dieser Umwandlung ist weder eine O-Absorption, noch eine O-Entw. verbunden. — Das Hydrat bildet sich ebenfalls beim Elektrolysieren einer neutralen Chromalaunlsg. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 620—22. 20/6. Nancy. Chem. Inst. Lab. von GUNTZ.) DÜSTERB.

H. Salkowski, *Ein neues Hydrat des neutralen Natriumchromats.* Neben den von MYLIUS und FUNK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3686; C. **1901**. I. 297) untersuchten *Deka-* und *Tetrahydraten* des neutralen Natriumchromats existiert noch ein nur innerhalb weniger Grade stabiles *Hexahydrat*, $Na_2CrO_4 + 6H_2O$. Vf. erhielt es zunächst zufällig beim Abkühlen einer gesättigten Mutterlauge des Tetrahydrats, sodann jedesmal beim freiwilligen Verdunsten einer Na_2CrO_4-Lsg. durch Impfen mit Krystallen des Hexahydrats. Die günstigste Temperatur für die B. des Hexahydrats ist 18—20°, bei tieferer Temperatur entsteht leicht das Dekahydrat, das jedoch durch wärmere Temperatur langsam zum Verschwinden gebracht werden kann. Das Tetrahydrat krystallisiert auch bei Zimmertemperatur, man kann es aber durch vorsichtiges Anwärmen unter Zusatz von etwas W. lösen und mit neuen Krystallen des Hexahydrats, am besten durch Eintragen am Rande der Fl. wieder impfen. Das Hexahydrat krystallisiert in tiefgelben, meist tafelförmigen, zu schönen Drusen vereinigten triklinen Krystallen, die bei langsamer B. mehrere Zentimeter lang u. über 1 cm dick werden können. An trockener Zimmerluft trübt sich das Salz durch

Wasserverlust. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Kapillarrohr tritt zwischen 26 u. 27° teilweise Verflüssigung ein, durch Zerfall des Salzes in Tetrahydrat u. dessen gesättigte Lsg. Bei derselben Temperatur liegt auch die obere Grenze der Existenz des neuen Salzes in Lsg., während die untere Grenze mehrere Grade unter 20°, welche Temperatur von MYLIUS und FUNK als die Übergangstemperatur des Dekahydrats in das Tetrahydrat angesehen wird, herabgedrückt werden kann. — Zur Analyse wurde das zwischen Papier abgepreſste Salz zunächst auf dem Wasserbade gehörig getrocknet und dann stärker bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt. Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben bei 17,7° 43,65, bei 26,6° 46,28 Gewichtsprozente der Lsg. an Na_2CrO_4. — Zum Schluſs vergleicht Vf. die Löslichkeitskurve des neuen Hydrats mit denen des Deka- u. Tetrahydrats; die Kurven des Hexa- u. Tetrahydrats unterscheiden sich nur wenig in ihrem Verlauf, schneiden sich aber zwischen 26 u. 27°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1947—50. 22/6. [20/5.] Münster i./W. Chem. Inst. der K. Akademie.) ROTH.

J. **Matuschek**, *Über den Einfluſs des Sonnenlichtes auf Lösungen von rotem Blutlaugensalz in Wasser.* Durch weitere Verss. hat Vf. ermittelt, daſs das Chem.-Ztg. **25**. 411; C. **1901**. I. 1308 mitgeteilte Gesetz, daſs aus Legg. von rotem Blutlaugensalz in W., deren Konzentrationen in einer arithmetischen Reihe abnehmen, das Licht unter gleichen Bedingungen Eisenhydroxyd in zunehmender arithmetischer Reihe ausscheidet, für alle Konzentrationen von 5% abwärts Geltung hat. Die Zers. des roten Blutlaugensalzes durch das direkte Sonnenlicht ist innerhalb dieser Grenze eine vollständige und geht um so schneller vor sich, je intensiver die Lichteinwirkung ist. (Chem.-Ztg. **25**. 522—23. 19/6. Trautenau.) WOY.

J. **Férée**, *Über eine neue Darstellungsweise des Eisenoxyduls.* Festes Eisenamalgam zers. sich an trockner Luft in schwarzes FeO und metallisches Hg, die durch Abschlämmen und Waschen mit W., A. und Ä. getrennt werden. Das Eisenoxydul geht bei längerer Berührung mit W. oder feuchter Luft in rotes Fe_2O_3 über und verbrennt gegen 350° unter Funkensprühen zu Fe_3O_4. — Die Eisenamalgame sind entgegen den Angaben der Litteratur bei Abschluſs des Luftsauerstoffs völlig beständig; jede Zers. ist von einer Oxydation begleitet. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 615—16. 20/6. Nancy. Chem. Inst. Lab. von GUNTZ.) DÜSTERBEHN.

Odin T. Christensen, *Untersuchungen über Manganverbindungen. II. Manganiacetat und Alaune des Mangans.* Das früher (J. pr. Chem. [2] **28**. 1) angegebene Verf. zur Darst. von Manganiacetat hat der Vf. dahin abgeändert, daſs von frisch hergestelltem, nicht getrocknetem, sondern mit Eisessig durchfeuchtetem *Manganoxyduloxydhydrat* wegen dessen gröſserer Reaktionsgeschwindigkeit ausgegangen wird. Das Hydrat wird am zweckmäſsigsten durch Einw. der berechneten Menge Manganoacetat in essigsaurer Lsg. auf eine Lsg. von $KMnO_4$ erhalten. Die Reinigung des Acetats geschieht durch Umkrystallisieren, wobei das Salz in Eg. gel. und durch Verdünnen mit W. gefällt wird. Ein zweites Verf besteht in der direkten Einw. von $KMnO_4$ auf eine Lsg. von Manganoacetat in Eg. Der Vorteil der letzteren Methode besteht in gröſserer Raschheit, der der ersteren in der Erzielung eines reineren Prod. Durch Eingieſsen einer Lsg. von Manganiacetat und Oxalsäure in 96% A. in eine wss. Lsg. von K-Acetat wird ein penséefarbener Nd. erhalten von *Kaliummanganioxalat*, über dessen Zus. noch keine bestimmten Angaben gemacht sind. Die Lsg. ist sehr lichtempfindlich. In entsprechender Weise ist auch ein *Natriummanganioxalat* erhältlich, welches rote, tafelförmige Krystalle bildet.

Cäsiummanganalaun, $Mn_2(SO_4)_3 \cdot Cs_2SO_4 \cdot 24H_2O$, krystallisiert aus der Mischung einer Lsg. von Manganiacetat in H_2SO_4 (1 + 3 Vol. H_2O) mit einer Lsg. von Cäsiumsulfat in gröſseren granatroten oder kleineren korallenroten Krystallen, welche

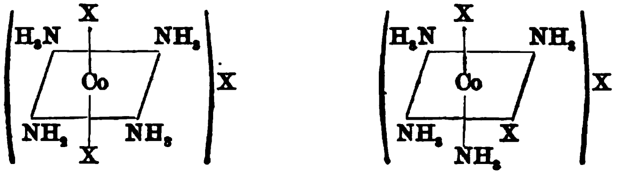
schon bei Zimmertemperatur Zers. erleiden. Der entsprechende *Rubidiummangan-alaun* ist noch weniger beständig, so dafs die Trennung von der Mutterlauge nur bei Anwendung von fester Kohlensäure gelingt. Die Abscheidung des *Kalium-*, resp. *Ammoniummanganalauns* in festem Zustande gelingt nicht. Die von Mitscherlich angegebene Methode führt zu Doppelsalzen mit geringerem Wassergehalt. (Z. anorg. Ch. **27**. 321—40. 12/6. [16/9.] Kopenhagen. Chem. Lab. der Kgl. Landwirtsch. Hochschule.)

Böttger.

W. Herz, *Über das Kobaltsulfid.* Aus einigen Verss., die die Zers. des Kobaltsulfids durch verd. (1·12 n-)HCl betreffen, schliefst der Vf., dafs die bekannten Verhältnisse so aufzufassen sind, dafs Kobaltion aus nicht neutralen Lsgg. deshalb nicht gefällt wird, weil CoS auch in ganz verd. Salzsäure l ist. Die nach einiger Zeit eintretende Beständigkeit gegen HCl hängt mit einer chemischen Veränderung zusammen. Doch auch das Umwandlungsprod. wird durch Luftsauerstoff in Sulfat übergeführt. (Z. anorg. Ch. **27**. 390—92. 12/6. [23/4.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.)

Böttger.

Alf. Werner, *Über stereoisomere Kobaltverbindungen.* (I. Mitteilung in der Serie: Über Isomerien bei anorganischen Verbindungen.) Die Isomeriefälle, wie sie bei Dichlorodiäthylendiaminkobaltsalzen u. Dinitrotetramminsalzen schon früher aufgefunden worden sind, sind um einige weitere Beispiele bei Dinitritodiäthylendiaminkobaltsalzen, Chloronitritodiäthylendiamin- und Dichlorodiäthylendiaminkobaltsalzen vermehrt worden. In dieser Abhandlung legt der Vf. speziell die Gründe dar, durch welche seine Interpretation dieser Isomerieverhältnisse, die auf Verschiedenheit der räumlichen Anordnung der einzelnen Gruppen basiert, und die durch nachstehende Formelbilder zum Ausdruck kommt:



gegenüber der Ansicht von Jörgensen (Z. anorg. Ch. **19**. 146; C. **99**. I. 472), wonach es sich um Konstitutionsverschiedenheiten handelt, gestützt wird. — Salze, denen die erste Formel beigelegt wird, werden mit 1,6-, die anderen mit 1,2-Salzen bezeichnet.

Die Bildungsweisen der Dinitritodiäthylendiaminsalze bestehen: 1. in der Einw. von Äthylendiamin auf K-Kobalthexanitrit; beide Isomere entstehen gleichzeitig; 2. in der Einw. von Nitriten auf Dichlorodiäthylendiaminsalzen; 3. in der Wechselwirkung zwischen Äthylendiamin und tetranitritodiaminkobaltsauren Salzen; 4. in der Einw. von $NaNO_2$, resp. $AgNO_2$ auf Chloronitritodiäthylendiaminsalze; 5. in der Oxydation einer äthylendiaminhaltigen Kobaltchlorürlösung, die $NaNO_2$ enthält, durch einen Luftstrom; 6. in der Einw. von $NaNO_2$ auf Chlorodiäthylendiaminamminkobaltchlorid. — Über die Eigenschaften ist zu erwähnen, dafs nur die aufserhalb der Klammer stehenden Säurereste den Ionencharakter zeigen, wie auch die Leitfähigkeit für einen binären Zerfall spricht. Die 1,2-Salze sind in der Regel schwerer löslich als die 1,6-Salze, bei ersteren herrscht, wenn orangerot als Grundfarbe angesehen wird, rot, bei den 1,6-Salzen gelb vor. Ferner liegen Beobachtungen vor, die eine direkte Umwandelbarkeit der 1,6-Salze in 1,2-Salze vermuten lassen.

Die folgenden Thatsachen sind für die Deutung der Isomerieverhältnisse von besonderer Wichtigkeit; 1. aus 1,2-Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid entsteht mit $AgNO_2$ fast quantitativ das entsprechende Dinitritosalz; 2. aus dem 1,6-Dichlorosalz

unter gleichen Bedingungen zu 60% das 1,6-Dinitritosalz; 3. aus 1,2-Chloronitritosalz und 4. aus 1,6-Chloronitritosalz entstehen durch $NaNO_2$, resp. $AgNO_2$ die entsprechenden Dinitritoverbb.; 5. aus 1,2- und 1,6-Dinitritosalzen kann eine Nitritogruppe durch Cl ersetzt werden, und zwar gelangt man dabei zur gleichen Chlornitritoreihe. Die Gewinnung von 1,2-Chlornitritoverbb. aus 1,6-Dichlorid erklärt sich durch den raschen Übergang der letzteren beim Kochen der wss. Lsg. in 1,2-Dichlorochlorid, ebenso begegnet die Entstehung von 1,6-Dichlorochlorid durch Einw. von Salzsäure auf 1,2-Dinitritosalz analogen Vorgängen bei den bekannten Umlagerungen von Cis-Trans-Isomeren in der organischen Chemie. Die bisher gefundenen Thatsachen führen zu folgenden Schlüssen: 1. die Isomerie ist unabhängig von der Ggw. der Äthylendiaminmoleküle, weil die entsprechenden Ammoniakverbb. dieselbe Isomerie zeigen; 2. die Isomerie der Dinitritodiäthylendiaminsalze mufs dieselbe Ursache haben, wie die der Dichlorosalze, weil aus den 1,2-Dichlorosalzen fast ausschliefslich 1,2-Dinitrito- und aus den 1,6-Dichlorosalzen, selbst in neutraler Lsg. bis zu 60% die 1,6-Dinitritosalze gebildet werden. — Die Ursache der Isomerie mufs unabhängig von der Konstitution des Äthylendiamins und der Dinitritogruppen sein, d. h. es kann kein Fall von Konstitutionsisomerie vorliegen. Über die Einzelheiten siehe folgende Reff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1705—19. 22/6. [Mai] Zürich, Univ.-Lab.) BÖTTGER.

Alf. Werner u. Ed. Humphrey, *Über stereoisomere Dinitritodiäthylendiaminkobaltsalze.* (II. Mitteilung in der Serie: Über Isomerie bei anorganischen Verbb.) Von den (s. vorst. Ref.) angegebenen Rkk. wurde besonders die erste zur Herstellung des benötigten Materials benutzt. 20 g $Co(NO_2)_6K_3$ werden mit 40 g W. auf 60° erwärmt und 6,5 g Äthylendiaminmonohydrat dazu gegeben. Aus der Lsg. krystallisieren die beiden Nitrite, die sich zum Teil mechanisch, vollständiger durch Überführen in Nitrate, die sich in Bezug auf Löslichkeit mehr unterscheiden, trennen lassen. Ausbeute 80%, 60% 1,2-(Flavo-), 20% 1,6-(Croceo-)Salz. 1,2-Dinitritodiäthylendiaminkobaltsalze, $\left(Co\,{}^{(NO_2)_2}_{en_2}\right)X$ (en bedeutet Äthylendiamin, *Nitrit* ist etwas schwerer l. als das 1,6-Salz, krystallisiert wasserfrei in zwei Formen, braunen, rhombischen Prismen und hellbraunen Nadeln, die ineinander überführbar sind. μ liegt für die Verdünnungen 64—1024 zwischen 76,53 u. 90,31. Durch Einw. verd. SS., z. B. auch HCl, entsteht das *Nitrat.* Durch Krystallisation leicht zu reinigen, b. 1—2 cm lange, glänzende, vierseitige Prismen von hellbrauner Farbe mit Dichroismus; mit 1,6-Nitrat b. es Mischkrystalle, in k. W. ist es wl., ll. in w. W.; μ liegt zwischen 82,71—99,89. Beim Eindampfen mit HNO_3 entsteht ein Gemisch von Nitritonitrato- u. Dinitratodiäthylendiaminkobaltnitrat. Charakteristisch ist das Verhalten gegen verschiedene Salzlsgg. Das *Chlorid* wird erhalten, wenn zu einer abgekühlten Lsg. von 20 g Nitrit und 20 g Harnstoff HCl gegeben, auf 40—50° erhitzt u. mit A. versetzt wird. Das umkrystallisierte Salz bildet braune Tafeln. μ liegt zwischen 85,14—100,78, es ist leichter l. als Nitrat, schwerer l. als Chlorid. Das *Bromid*, durch Neutralisation einer Lsg. der freien Base mit HBr, bildet braune, glänzende Tafeln, ist schwerer l. als das Chlorid, unl. in A. Das *Jodid*, in gleicher Weise erhältlich, bildet rotbraune Prismen, ist wl. in W. u. zers. sich beim Kochen der Lsg. unter Abscheidung von Jod. Das *Sulfat*, durch Neutralisation oder doppelte Umsetzung, bildet seidenglänzende, hellgelbe Nadeln, welche wasserfrei krystallisieren u. wl. sind. μ ist 144,45—182,19 (für v = 128—1024). Ferner wurden noch dargestellt das *Chloroplatinat*, glänzende Nadeln, das *Chloroplatinit*, $\left(Co\,{}^{(NO_2)_2}_{en_2}\right)_2PtCl_4$, glänzende, orangene Blättchen, und das *Chloroaurat*, goldbraune, wasserfreie Nadeln.

II. 1,6-Dinitritoäthylendiaminkobaltsalze. Die Trennung bei der Herstellung gründet sich auf die gröfsere Löslichkeit gegenüber den 1,2-Salzen. *Nitrit* bildet rhombische Krystalle oder Pyramiden von braungelber Farbe mit $2H_2O$, welche

rasch verwittern und chromgelb werden. μ ist 81,40—92,87. Das *Nitrat*, durch Fällen aus der Lsg. des Nitrits mit HNO_3, in 1—1,5 cm breiten Tafeln, wl. in k., etwas l. in h. W. Beim Eindampfen mit HNO_3 entsteht ein rötliches Nitritonitratosalz. Für das Nitrat ist μ 80,45—91,59. Die Salze dieser Reihe sind durch ihr Verhalten zu einigen Reagentien von den 1,2-Salzen unterscheidbar. Zur Darst. des *Chlorids* mufste zum Umweg über das Jodid gegriffen werden, und zwar wurde letzteres mit Chlorsilber behandelt oder zunächst mit Silberoxyd die Base hergestellt u. diese mit HCl neutralisiert. Dasselbe krystallisiert mit $2H_2O$ in grofsen, hellgelben, vierseitigen Prismen, welche durch Abgabe von W. in hellgelbe, undurchsichtige Krystalle übergehen. HCl wandelt das Salz zum Teil in Chloronitritosalz um. μ = 80,40—90,66. Dem Chlorid ist das *Bromid* in jeder Beziehung ähnlich. Das *Jodid*, durch Einw. von KJ auf das Nitrat, bildet hellbraune, in W. wl. Krystalle. Das *Sulfat* ist sehr unbeständig, weshalb es nicht genau charakterisiert werden konnte. Das *Chloroplatinat* bildet hellgelbe Nadeln, das *Chloroplatinit* braune Tafeln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1719—32. 22/6. [Mai.] Zürich. Univ.-Lab. Böttger.

Alf. Werner, *Über 1,6-Chloronitritodiäthylendiaminkobaltsalze.* (III. Mitteilung in der Serie: Über Isomerien bei den organischen Verbb.) $\left(Co\begin{matrix}Cl\\NO_2\\en_2\end{matrix}\right)X$: Die Darst. des als Ausgangsmaterial verwendeten 1,6-Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorids erfolgte nach der Methode von Jörgensen mit der von Bräunlich (Z. anorg. Ch. **22**. 123; C. **99**. II. 986) angegebenen Abänderung. Durch ein Gemisch von 600 g 10% Äthylendiamin, 500 g W. und 160 g $CoCl_2$ wird während 6 Stunden ein Luftstrom geleitet, zur oxydierten Lsg. werden 350 ccm konz. HCl gegeben und dann eingedampft. Beim Stehen krystallisiert das Chlorid aus (Ausbeute 100 g bei möglichst vollständiger Abscheidung). Das Chloronitritosalz erhält man durch Umrühren mit Stangen von festem Natriumnitrit in einer Lsg. von 50 g jenes Salzes in 125 g k. W.; dabei scheidet sich das Salz als hellroter Brei ab. 15 g dieses Salzes werden mit 350 ccm W. verrieben und das Filtrat mit 30 ccm HNO_3 versetzt. Quantitative Ausbeute. Das Nitrat bildet rote, glänzende Blättchen; bei längerem Erhitzen der wss. Lsg. geht das 1,2-Chloronitritonitrat in das isomere, rote bis dunkelbraune Nadeln u. Tafeln bildende *1,6-Nitrat* über. Dieses giebt unter Addition von HNO_3 ein rote Krystalle bildendes saures Nitrat, das durch W. zerlegt wird. Durch Fällen der Lsg. des Chlorids mit KJ wird das *Jodid* in bräunlichorangenen Krystallen erhalten. Bei Ggw. von freiem Jod bildet sich ein dunkelviolettes, glänzendes *Perjodid*. Das mit $1H_2O$ krystallisierende, rote Blättchen bildende *Chlorid* entsteht durch Wechselwirkung des Jodids mit AgCl. Das *Rhodanid* wird aus der Lsg. des Nitrats in HCl durch Ammoniumrhodanid in nadeligen, zwl. Krystallen gefällt. — Die Verss. zur Darst. des Bromids, Sulfats u. Cyanids haben noch zu keinen abschliefsbaren Ergebnissen geführt. Über weitere Verss. in dieser Reihe wird später berichtet werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1733—38. 22/6. [Mai] Zürich. Univ.-Lab.) Böttger.

A. Werner u. **L. Gerb**, *Über 1,2-Chloronitritodiäthylendiaminkobaltiserbindungen.* (4. Mitteilung in der Serie: Über Isomerien bei anorganischen Verbb.). Das *Chlorid* dieser Reihe wird erhalten durch Verreiben des bei der Einw. von $NaNO_2$ auf neutrales 1,6-Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid erhaltenen Gemisches von 1,2-Dichloronitritoäthylendiaminkobaltchlorid, resp. nitrit mit konz. HCl. Das Rohprod. wird durch Lösen in W. und Fällen mit HCl gereinigt; es bildet dann hellrote, glänzende Nadeln, die in k. W. zll. sind. Aus konz. Lsgg. fällen H_2SO_4, resp. HNO_3 Sulfat, resp. Nitrat. Durch konz. HCl wird das Chlorid in das 1,6-Dichlorodiäthylendiaminkobaltichlorid verwandelt. Das *Nitrat* bildet blafsrote, schimmernde Blättchen, die in k. W. swl. sind. Die frisch bereitete Lsg. giebt keine Rk. auf Chlorion, da-

gegen nach Erwärmen der Lsg. Das *Bisulfat*, das beim Fällen der Chloridlsg. mit H_2SO_4 entsteht, bildet ein ziegelrotes, in W. swl. Pulver. Das *Nitrit*, kleine rote Prismen, ist in W. ll., in w. W. l. es sich unter Übergang in das isomere Dinitritodiäthylendiaminkobaltchlorid. Das *Jodid* und *Bromid* sind in k. W. swl., in w. unter Veränderung. Entsprechend verhält sich das ziegelrote Prismen bildende *Rhodanid*. durch Einw. von etwas mehr als 2 Molen $AgNO_3$ auf das Chlorid entsteht eine hellgelbe krystallinische Verb., ein *Nitritonitratonitrat*. Bei der Einw. von $NaNO_2$ resp. $AgNO_2$ auf 1,2-Chloronitritodiäthylendiaminkobaltnitrat entsteht das Dinitritonitrat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1739—45. 22/6. [Mai] Zürich. Univ.-Lab. BÖTTGER.

Oechsner de Coninck u. **Camo**, *Elektrolyse des Urannitrats*. Die Vff. erhielten als Prod. der Elektrolyse schwarzes, pyrophorisches Suboxyd, welches freiwillig in Sesquioxydhydrat überging. Bei schwächeren Strömen wurde die B. des grüngelben Hydrats $U_2O_3 \cdot 2H_2O$, resp. des orangenen $U_2O_3 \cdot H_2O$ beobachtet. Beim Elektrolysieren mit Strömen von 1 Ampère fand B. des Oxyds U_4O_8 statt, welches im Gegensatz zum Suboxyd sehr beständig ist. Durch Reduktion mit H bei hoher Temperatur entsteht daraus das Suboxyd. In salpetersaurer Lsg. findet keine Abscheidung statt. (Bull. Acad. roy. Belgique **1901**. 321—22. Montpellier. Inst. de Chimie.) BÖTTGER.

J. Férée, *Über das Uraniumamalgam und das pyrophorische Uranium*. Die Darst. des — an feuchter Luft sehr unbeständigen — Uraniumamalgams erfolgte, analog der des Cr- und Mo-Amalgams, durch Elektrolyse einer Uranchlorürlsg., jedoch unter Benutzung eines Thondiaphragmas für die positive Elektrode. Da nur eine sehr geringe Stromdichte zur Verfügung stand, sollen die Verss. später mit größeren Stromdichten wiederholt werden. — Bei 241—242° verliert das Amalgam im Vakuum das gesamte Hg; zurück bleibt ein pyrophorisches Metall, welches an der Luft unter Funkensprühen verbrennt. Der in Königsw. l. Rückstand giebt mit Ferrocyankalium den charakteristischen braunroten Nd. der Uransalze. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 622—23. 20/6. Nancy. Chem. Inst. Lab. von GUNTZ.) DÜSTERBEHN.

Albert Granger, *Über ein Quecksilberantimonjodid*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 623—25. — C. **1901**. I. 1308.) DÜSTERBEHN.

F. Mollwo Perkin. *Einwirkung von Kalium- und Natriumhydrat auf Zinnsulfür*. Zur Trennung der Sulfide der Arsengruppe von den Sulfiden der Kupfergruppe ist verschiedentlich an Stelle von Schwefelammonium Alkalilauge empfohlen worden, weil sich dann beim Wiederausfällen der gelösten Sulfide durch S. kein Schwefel abscheidet. Vf. fand, daſs während As_2S_3 und Sb_2S_3 sich immer leicht in Alkalilauge lösen, Zinnsulfür zuweilen ebenfalls leicht gelöst, andere Male aber kaum angegriffen wird. Wenn das Zinnsulfür in Lsg. geht, so entspricht der Vorgang der Gleichung:

$$2SnS + 4NaOH = Na_2SnS_2 + Na_2SnO_2 + 2H_2O.$$

Um nachzuweisen, ob das anormale Verhalten des SnS durch die Art der Fällung veranlaſst wird, modifizierte Vf. verschiedentlich die Bedingungen, unter denen die Fällung der SnS vorgenommen wurde. Das Resultat wurde nicht beeinfluſst, ganz gleich ob die Fällung in mehr oder weniger stark saurer Lsg., in der Wärme oder in der Kälte vorgenommen wurde. Ebenso war die Konzentration der angewandten Lauge ohne Einw., nur daſs bei längerem Kochen mit konz. Lauge auch das unlösl. SnS unter Abscheidung von metall. Sn in Lsg. geht. Vf. nimmt an, daſs im letzteren Falle die Rk. zunächst im Sinne der obigen Gleichung vor sich geht, und daſs sich dann 2 Mol. des gebildeten Stannites im Sinne der Gleichung:

$$2K_2SnO_2 + H_2O = K_2SnO_3 + 2KOH + Sn$$

reagieren, besonders da sich auch aus den ohne weiteres entstandenen alkal. Lsgg. des SnS beim Stehen über Nacht Sn ausscheidet. Wird in den Fällen, in denen sich das SnS schwer löst, etwas H_2O_2 oder Na_2O_2 hinzugefügt, so geht das SnS sofort in Lsg., aber nach einiger Zeit scheidet sich eine geringe Menge eines flockigen Nd. aus, der wie Stannihydrat aussieht. Es ist jedoch nicht anzunehmen, daſs sich aus stark alkal. Lsg. Stannihydrat ausscheiden kann.

Vf. hält den Ersatz des Schwefelammoniums durch Alkalilauge nur dann für empfehlenswert, wenn die Gegenwart von Stannosalzen ausgeschlossen ist, während für den allgemeinen Gang der Analyse Schwefelammonium beibehalten werden müsse. Aus den alkal. Lsgg. der Sulfide, sowie auch aus der Lsg. des As_2S_3 in Ammoniumcarbonat werden die Metalle nur dann beim Ansäuern vollständig als Sulfide ausgeschieden, wenn den Lsgg. vorher H_2S zugefügt worden ist. (J. Soc. Chem. Ind. **20**. 425—26. 31/6. [6/5.*].) Alexander.

Adolf Berthold, *Methode zur Verarbeitung von Platinrückständen.* Sämtliche aufzuarbeitende Lsgg. werden filtriert, der Rückstand wird in Königswasser gel., filtriert, die S. aus dem Filtrate durch Eindampfen verjagt, der Rückstand mit h. W. aufgenommen und mit dem ersten Filtrat vereinigt. Die ganze Lsg. wird ohne weitere Eindampfung mit Zinkstaub und konz. HCl versetzt, die farblos gewordene Fl. gut absitzen gelassen und dekantiert. Der Rückstand wird mit konz. HCl tüchtig ausgekocht, durch Dekantieren mit h. W. bis nahe zum Verschwinden der Chlorrk. ausgewaschen, schlieſslich durch einen gewogenen Goochtiegel filtriert, bei schlechtem Filtrieren geglüht und der jetzt leicht filtrierbar gewordene Platinmohr völlig ausgewaschen. Der gewogene Platinmohr wird nunmehr in Königsw. gel., durch wiederholtes Abdampfen von Salpetersäure befreit und zu einer bestimmten Lsg. verd. Es wäre nicht unmöglich, die Reduktion der Platinsalze durch Elektrizität durchzuführen (Z. f. angew. Ch. **14**. 621—22. 18/6. Laboratorium der Versuchs- und Kontrollstation der Landwirtschaftskammer für das Groſsherzogtum Oldenburg.) Woy.

Carl Ernst, *Über die Katalyse des Knallgases durch kolloidales Platin.* Es wurde die Geschwindigkeit unter wechselnden Bedingungen gemessen, mit der in Ggw. einer nach Bredig dargestellten kolloidalen Platinlsg. die Wasserbildung aus Knallgas erfolgt. Es wurde nachgewieſsen, daſs als Prodd. der langsamen Verbrennung in diesem Falle weder Ozon, noch Wasserstoffsuperoxyd auftreten. Eine besondere Methode wurde ausgearbeitet, um kleine Mengen der kolloidalen Platinflüssigkeit rasch und vollständig mit dem Wasserstoff-Sauerstoffgemisch zu sättigen. Es ist die in der Zeiteinheit umgesetzte Menge Knallgas unter sonst gleichen Bedingungen der Menge des Platins proportional. 1 Mol. kolloidales Platin vermag die Vereinigung von einer Million Mole Sauerstoff mit Wasserstoff zu bewirken, ohne dadurch an seiner Wirksamkeit einzubüſsen. Besonderes Augenmerk wurde auf die Entscheidung der Frage gelegt, welcher Ordnung die Rk. zwischen Wasserstoff und Sauerstoff sei. Wurde mit reinem Knallgas bei verschiedenen Drucken gearbeitet, so ergab sich, daſs das in der Zeiteinheit umgesetzte Volum des Gases vom Druck unabhängig, daſs also die umgesetzte Gewichtsmenge dem Druck proportional ist. Dasselbe Gesetz gilt auch für die Auflösungsgeschwindigkeit der Gase. Es kann daraus geschlossen werden, daſs die Bildungsgeschwindigkeit des Wassers bei diesem Prozeſs nur abhängt von der Geschwindigkeit, mit der das kolloidale Platin das Gas löst, daſs aber die Umsetzung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff im Vergleich zur Auflösungsgeschwindigkeit sehr groſs ist. Zu demselben Schluſs führen auch Verss., in denen Wasserstoff oder Sauerstoff im Überschuſs vorhanden waren; es wirkt hier das überschüssige Gas nur als Verdünnungsmittel. Bei steigender Temperatur nimmt die Bildungsgeschwindigkeit des Wassers nur wenig zu, und bei höherer Temperatur

wird der Temperaturquotient negativ. Es liegt das hauptsächlich daran, dafs die Wirkungsfähigkeit der Platinflüssigkeit bei steigender Temperatur in nicht umkehrbarer Weise abnimmt; doch spielt wahrscheinlich auch die Abnahme der Auflösungsgeschwindigkeit eine Rolle. Es wurde die Einw. von Platingiften: Schwefelkohlenstoff, Sublimat, Blausäure, Thiosulfat und anderen auf die Knallgaskatalyse untersucht. Die Einw. erfolgt in demselben Sinne wie auf die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch kalloidales Platin. (Z. physik. Ch. **37**. 448—84. 18/6. Leipzig. Physik.-chem. Inst.) Bodländer.

Berthelot, *Neue Untersuchungen über die Legierungen von Gold und Silber und über andere aus egyptischen Gräbern stammende Gegenstände.* Aufser Goldlegierungen kamen noch ein Stück Harz, Glasscherben und Kupfergeräte zur Untersuchung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1282—86. [3/6.*].) Bodländer.

Organische Chemie.

H. Dufet, *Krystallographische Bestimmungen.* 1. *Calciumferrocyanür*, $Ca_2FeCy_6 + 12H_2O$. Triklin, 1,0543 : 1 : 0,8410, bc = 97° 9′ 20″, ac = 89° 56′ 45″, ab = 107° 24′. Makropinakoidale Spaltbarkeit. Optisch positiv. — 2. *Kaliumchromocyanür*, $K_6Cr_2Cy_{12}$. Die hellgelben Krystalle gleichen denen vom Kaliumeisencyanür, besitzen auch die nämliche orthopinakoidale Spaltbarkeit. Monoklin, 1,2873 : 1 : 0,8045, ac = 89° 56′ 50″. — 3. *Kaliumrhodicyanür*, $K_6Rh_2Cy_{12}$ (Leidié Darsteller, C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 87). Farblose, denen des Kaliumeisencyanürs gleichende Krystalle. Monoklin, 1,2858 : 1 : 0,8109, ac = 89° 31′. — 4. *α-Phenylhydrazon des Brenzweinsäureäthylesters*, $C_6H_5NH - N = C{<}^{CH_3}_{COOC_2H_5}$. (Simon Darsteller, C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 692). F. 118—120°. Farblose oder leicht gelbliche Krystalle, und zwar aus Äthylalkohol oder Aceton Prismen, aus Chlf. oktaedrische Formen. Monoklin, 1,6814 : 1 : 0,9103, ac = 87° 3′. Unter den zweiaxigen Körpern der am stärksten doppelbrechende (negativ). — 5. *β-Phenylhydrazon des Brenzweinsäureäthylesters.* Dieser dem vorigen isomere Körper ist innen rissig und bildet trikline Tafeln, 1,2182 : 1 : 1,4551, bc = 90° 27′, ac = 116° 43′, ab = 126° 51′. (Bull. Soc. franç. Minéral. **24**. 121—40.) Hazard.

G. S. Newth, *Eine Laboratoriumsmethode zur Darstellung von Äthylen.* Sehr reines Äthylen erhält man, wenn man in der gebräuchlichen Darstellungsmethode die Schwefelsäure durch Phosphorsäure ersetzt. Man erhitzt in einem Kolben sirupöse Phosphorsäure auf 200° u. läfst dann tropfenweise A. auf den Boden der Fl. fliefsen. Erhält man dann die Temperatur auf ca. 220°, so entwickelt sich ein reichlicher Gasstrom. Die Fl. verkohlt weder, noch schäumt sie, u. das gewonnene Gas ist so rein, dafs es nicht gewaschen zu werden braucht. Nur die übergehenden flüssigen Prodd., bestehend aus W., Ä., unverändertem A. und kleinen Mengen einer öligen Fl., fängt man in einer mit Eis gekühlten Flasche auf.

Bei Anwendung von Methylalkohol anstatt des Äthylalkohols entsteht reiner Methyläther, bei Anwendung von Propylalkohol Propylen. Und zwar erfordert der normale Alkohol zur Zers. eine Temperatur von ca. 250°, der sekundäre nur eine solche von 210°. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 147—48. 17/6. [15/6.].) Fahrenhorst.

G. Testoni u. **L. Mascarelli**, *Über die Einwirkung von Salpetersäure auf das Acetylen.* Veranlafst durch die Arbeiten von J. Schmidt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 619; C. **1901**. I. 834) teilen Vff. die vorläufigen Ergebnisse ihrer Unters. über die Einw. von HNO_3 auf Acetylen mit, im Anschlufs an die Verss. von Baschieri

(Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9.** I. 391; C. **1900.** II. 528). Vff. leiteten trockenes reines Acetylen durch HNO_3, D. 1,52, in App., die in W. tauchten. Nach etwa 24 Stunden, wenn die S. dunkelgrün gefärbt ist, gieſst man in viel frisches W., wobei sich ein strohgelber *Nd.* abscheidet, der, abfiltriert und im Vakuum getrocknet, bei etwa 78° unter Zers. schm. und bei raschem Erhitzen, sowie beim Stoſs lebhaft explodiert. Auch bei Verss., den Körper umzukrystallisieren, zers. er sich unter Entw. starker salpetriger Dämpfe, wobei gleichzeitig sich farblose durchscheinende *Krystalle* der Zus. $C_4H_2N_4O_3$, F. 108°, unl. in k. Alkalien u. SS., ll. in fast allen organischen Solvenzien, bilden. Der auch aus sd. W. unverändert auskrystallisierende Körper zeigt neutrale Rk. Die davon abfiltrierte Lsg. enthielt *Nitroform*, den neutralen *Körper* von Baschieri, $C_8H_4O_3N_4$ (l. c.), und in minimalen Mengen eine saure einbasische *Substanz*, aus Toluol gelblichweiſse Krystalle der Zusammensetzung $C_4H_3O_3N$, F. 149°, ll. in Alkali u. allen üblichen Solvenzien. In der Lsg. ihres Ammoniumsalzes fällt Silbernitrat ein stabiles Silbersalz, gelblicher, käsiger Nd., bei ca. 165° sich unter gelinder Explosion zers. Molekulargewichtsbestimmungen in Essigsäure, bezw. Bzl. bestätigten die empirischen Formeln der neuen Verbb., deren Natur noch nicht aufgeklärt werden konnte, doch hoffen Vff., ungestört ihre Unterss. fortsetzen zu können. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10.** I. 442—44. 18/6. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Inst.) Roth.

R. Chavastelon, *Reaktionen des Acetylens mit dem in einer neutralen Chlorkaliumlösung gelösten Kupferchlorür.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **126.** 1810; **127.** 68; **130.** 1634. 1764; C. **98.** II. 411; **1900.** II. 168. 240. 312). Läſst man auf eine gesättigte, neutrale und eine zu 2/3 mit W. verd. Kupferchlorür-Chlorkaliumlsg. Acetylen (5 l pro Stunde) einwirken, indem man lediglich die Bewegung der Fl. variiert, so beobachtet man folgende Erscheinungen. — Gesättigte Lsg.: Bleibt die Fl. in Ruhe, d. h. endigt das Gaszuleitungsrohr etwas oberhalb der Fl., so erscheint sofort der purpurviolette Nd. $C_2H_2 \cdot Cu_2Cl_2 \cdot Cu_2O$, zuerst an den benetzten Wandungen des Glases, dann auf der Oberfläche der Lsg.; derselbe teilt sich schlieſslich der gesamten Fl. mit, die nunmehr freie HCl enthält. Taucht das Gaszuleitungsrohr etwa 1 cm tief in die Lsg. ein, so daſs eine gewisse Bewegung der Fl. hervorgerufen wird, so erscheint der erwähnte Nd. nur an den Wandungen oberhalb der Fl. u. auf dem vom Zentrum der Bewegung am weitesten entfernten Teil der Oberfläche. Gleichzeitig wird die Fl. sauer und gelb; der purpurviolette Nd. vermehrt sich nur noch wenig und ist bald mit gelben Krystallen durchsetzt. Wird die Lsg. während des Einleitens des Acetylens energisch gerührt, so entsteht der purpurviolette Nd. nicht, die Fl. bleibt neutral, wird gelb und scheidet gelbe Krystalle ab. — Verd. Lsg.: Es entsteht ausschlieſslich der purpurviolette Nd., gleichgültig ob die Fl. bewegt wird oder in Ruhe bleibt. — Das Auftreten des purpurvioletten Nd. beruht auf der augenblicklichen B. der acetylenreichen Verb. $C_2H_2 \cdot Cu_2Cl_2$ und deren sofortigem Zerfall in $C_2H_2 \cdot Cu_2Cl_2 \cdot Cu_2O$. — Vf. bespricht diese Resultate eingehend. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132.** 1489—92. [17/6.*].) Düsterbehn.

A. Trillat, *Untersuchung der Kontaktwirkung bei den sekundären u. tertiären Alkoholen.* Beim Überleiten der primären AA. der Fettreihe über eine glühende Platinspirale werden diese (vgl. S. 26) in die entsprechenden Aldehyde verwandelt. Vf. hat jetzt auch diese Kontaktwirkung bei einer Reihe sekundärer und tertiärer AA. studiert. — *Isopropylalkohol,* $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_3$, lieferte in einer Ausbeute von 16% *Dimethylketon, sekundärer Butylalkohol,* $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_3$, eine geringe Menge *Methyläthylketon, sekundärer Amylalkohol,* $(C_2H_5)_2CHOH$, eine Spur eines wegen Substanzmangel nicht zu identifizierenden Ketons und *sekundärer Oktylalkohol,* $CH_3 \cdot CHOH \cdot C_6H_{13}$, ein wenig *Methylhexylketon. Tertiärer Butylalkohol,* $(CH_3)_3COH$, lieferte

Aceton und *Formaldehyd.* Letzterer ist zum Teil durch weitere Oxydation des Acetons, zum Teil wahrscheinlich auch durch direkte Oxydation der dritten Methylgruppe des A. entstanden:

$$(CH_3)_3COH + 2O = CH_3COCH_3 + CH_2O + H_2O.$$

Aceton geht nämlich, wie Vf. bei einem diesbezüglichen Vers. konstatierte, beim Überleiten über eine glühende Platinspirale partiell in Formaldehyd über. *Tertiärer Amylalkohol,* $(CH_3)_2C_2H_5 \cdot COH$, lieferte gleichfalls Aceton und Formaldehyd. In allen Fällen erhielt die auftretende Reaktionswärme die Platinspirale im Glühen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1495—97. [17/6.*].) DÜSTERBEHN.

J. Meunier, *Über eine Molekularverbindung von Jodmethyl und Methylalkohol.* Vf. erhielt, als er das Reaktionsprod. aus Methylalkohol, Jod und Phosphor, ohne es zuvor mit W. zu waschen, rektifizierte, eine Molekularverb. des Jodmethyls mit Methylalkohol von der durch die DD. bestätigten Zus. $CH_3J \cdot {}^1/_2 CH_3OH$. Farblose, lichtbrechende, sich selbst im Dunkeln rasch bräunende Fl., $Kp_{747} \cdot 37{,}3°$, $Kp_{760} \cdot 37{,}9°$, $D^{15} \cdot 2{,}0807$, wird durch W. in ihre Komponenten zers. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 572—73. 5/6.) DÜSTERBEHN.

J. Walther, *Erklärung.* Polemik gegen J. KONDAKOW (J. pr. Chem. [2] **63**. 136), der in der Publikation des Vf.'s: „*Über die Einwirkung von Chlorzink auf Amylalkohol*" (J. pr. Chem. [2] **59**. 41; C. **99**. I. 251), die Angabe vermifst hat, dafs das Thema von ihm gestellt sei. Vf. reklamiert für sich vollständige Selbständigkeit in der Bearbeitung. (J. pr. Chem. [2] **63**. 496. 3/6. [April.] St. Petersburg.) RASSOW.

Ernst Täuber, *Monosalicylsäureglycerinester.* Im Jahre 1877 hat GÖTTIG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 1817) als Monosalicylsäureglycerinester eine Substanz beschrieben, welche beim Durchleiten von HCl-Gas durch eine 100° warme, gesättigte Lsg. von Salicylsäure in Glycerin erhalten worden war. Später (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 508) beschreibt GÖTTIG dieselbe Substanz, nach derselben Methode dargestellt, noch einmal, bezeichnet sie aber, ohne auf seine frühere Angabe bezug zu nehmen, als *Salicylsäuredichlorhydrinester,* $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_3H_5Cl_2$. Der Vf. stellt nun fest, dafs die zweite Angabe GÖTTIG's den Thatsachen entspricht, der *Salicylsäureglycerinester,* $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_3H_5(OH)_2$, also bisher noch nicht erhalten worden war. Derselbe entsteht, wie der Vf. gefunden, wenn man nur ganz geringe Mengen Mineralsäure auf das Gemenge von Salicylsäure und überschüssigem Glycerin einwirken läfst. Man erhitzt z. B. 100 g Salicylsäure, 300 g Glycerin und 12 g ca. 60%ige Schwefelsäure 40 Stunden auf dem Wasserbade, vermischt mit dem doppelten Volum W., macht mit Soda alkalisch, fügt nochmals das halbe Volum W. hinzu und schüttelt viermal mit je 150—200 ccm Ä. aus. Der reine Ester bildet weifse, mkr. Krystalle vom F. 76°. Er löst sich in W. zu ca. 1%. Sll. in A., l. in Ä., Chlf., heifsem Bzl., wl. in PAe., mischbar mit Glycerin. Der Ester wird schon durch kohlensaure Alkalien leicht verseift. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1769—70. 22/6. [10/6.] Berlin. Technol. Inst.) PRAGER.

L. Maquenne u. **G. Bertrand,** *Über die aktiven Erythrite.* Vff. berichten weiter über das l- u. d-Erythrit (vgl. MAQUENNE, C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1402; C. **1900**. II. 32 und BERTRAND, C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1472; C. **1900**. II. 33). Die von WYROUBOFF ausgeführte krystallographische Unters. ergab, dafs beide Erythrite dem rhomboëdrischen System angehören; die Krystalle zeigen die Flächen des hexagonalen Prismas und diejenigen des einfachen Rhomboëders ohne eine Spur von Hemiëdrie. Beide aktiven Erythrite zeigen in wss. und alkoh. Lsg. das entgegengesetzte Drehungsvermögen. l-Erythrit: $[\alpha]_D = +4{,}33°$ (in W.; p = 6),

+4,25° (in W.; p = 20), —10,50° (in 90%ig. A.; p = 5), —11,50° (in 95%ig. A.; p = 5); d-Erythrit: $[\alpha]_D$ = —4,40° (in W.; p = 5 u. 10), +10,10° (in 90%ig. A.; p = 5), +11,10° (in 95%ig. A.; p = 5). Durch Erhitzen von Erythrit mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas $ZnCl_2$ entstehen sirupöse, bitter schmeckende Tetracetine, $C_4H_6(C_2H_3O_2)_4$, wl. in W., ll. in A., Ä. und Chlf., $[\alpha]_D$ des *l-Erythrittetracetins* = +21,6° (in Chlf.; p = 29), des *d-Erythrittetracetins* = —19,28° (in Chlf.; p = 5). Die *Dibenzacetale*, $C_4H_6O_4(C_7H_6)_2$, erhalten bei der Einw. von Benzaldehyd auf die stark angesäuerte Lsg. der Erythrite, krystallisieren aus A. in feinen, aufserordentlich leichten, weifsen Nadeln, F. 231°, unl. in W., l. in etwa 400 Tln. sd. 95%ig. A., beginnen bereits bei 200° zu sublimieren. Die in analoger Weise aus Isovaleraldehyd und Erythrit in Ggw. 50%ig. H_2SO_4 entstehenden *Divaleracetate*, $C_4H_6O_4(C_5H_{10})_2$, krystallisieren aus A. in schönen, dem Aussehen nach an Cholesterin erinnernden Blättchen, F. 105—106°, swl. in W., ll. in A. Werden die beiden Erythrite auf dem Wasserbade mit der dreifachen Menge HNO_3 (D. 1,2) erhitzt, bis das Gemisch sirupös wird, so entstehen die entsprechenden Weinsäuren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1419—21. [10/6.*].) DÜSTERBEHN.

Marcel Delépine, *Über die Imidodithiokohlensäureäther, RN : C(SR')₂.* Durch Einw. von CS_2 auf die Methylenverbb. der primären Amine erhielt Vf. vor einigen Jahren (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **15**. 891—99; C. **96**. II. 478) die substituierten Carbothialdine, die bei der Behandlung mit Jodalkyl und A. Imidodithiokohlensäureäther lieferten. Vf. hat neuerdings durch Einw. von Jodmethyl u. A. auf Diäthyl- und Diisobutylformocarbothialdin, bezw. durch Einw. von Jodäthyl und A. auf Dimethylformocarbothialdin die Verbb. $C_2H_5N:C(SCH_3)_2$, $C_4H_9N:C(SCH_3)_2$ und $CH_3N:C(SC_2H_5)_2$ dargestellt. Er fand weiter, dafs man durch Einw. der Jodalkyle auf die Thiosulfocarbamate, $SC(SNH_3R)(NHR)$, direkt zu den Imidodithiokohlensäureäthern, $RN:C(SR')_2$ gelangen kann. Die Rk. läfst sich wie folgt erklären:

$$SC(SNH_3R)(NHR) + JR' = SC(SR')(NHR) + J(NH_3R) \text{ (oder } RNH_2\cdot HJ)$$
$$SC(SR')(NHR) + JR' = (R'S)_2C:NR\cdot HJ.$$

Im allgemeinen genügt es, CS_2 und ein Jodalkyl nacheinander auf ein primäres Amin einwirken zu lassen.

Durch Oxydation mittels HNO_3 werden die substituierten Imidodithiokohlensäureäther unter Absprengung des zentralen C-Atoms in die entsprechenden Sulfosäuren und Amine gespalten. Die Einw. von Na und A. verläuft im Sinne der Gleichung:

$$CH_3N:C(SCH_3)_2 + 2H_2 + 2Na = NH(CH_3)_2 + 2NaSCH_3.$$

Bei der Einw. von Hg-, Pt- und Ag-Salzen werden entweder Additionsprodd. gebildet, oder es tritt Spaltung des Moleküls ein; z. B.:

$$CH_3N:C(SCH_3)_2 + Ag_2O = CH_3N:CO + 2AgSCH_3;$$

es entsteht in diesem Fall Silbermerkaptid und eine stark riechende Substanz, vermutlich Methylisocyanat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1416—18. [10/6.*].)
DÜSTERBEHN.

G. Oddo, *Ätherifikation mittels anorganischer Salze.* In einer ausführlichen Einleitung berichtet Vf. über die Geschichte der Ätherifikation der Alkohole überhaupt und hebt insbesondere eine Arbeit von REYNOSO (Ann. Chim. Phys. **1855**. 385; BERZEL. Jahr. **1856**. 564), welche seiner Ansicht nach, zu wenig gewürdigt worden ist, hervor. Beobachtungen von FILETI (Gaz. chim. ital. **14**. 496), nach welchen sich Cuminäther stets bildet, wenn man versucht, den Cuminalkohol in Ggw. von Spuren mineralischer Substanzen zu destillieren, und eigene, ähnliche an Benzylalkohol gemachte Beobachtungen veranlassen Vf., die ganze folgende Reihe von Unterss. zu

unternehmen. — Alle gesättigten, primären, *fetten Alkohole* werden ätherifiziert, wenn sie mit Kupfersulfat, Stannosulfat, Eisenchlorid oder Chlorzink auf 200° erwärmt werden, zuweilen auch dann, wenn diese Salze nur in geringen Quantitäten vorhanden sind. Am wenigsten energisch reagiert Chlorzink, besser Kupfersulfat, am besten Stannosulfat und Eisenchlorid.

Die Fähigkeit der Alkohole, Äther zu bilden, nimmt zu mit wachsendem Molekulargewicht, ist indessen nicht allein von der Gröfse der Molekulargewichte abhängig, sondern wird auch durch die Gegenwart von Seitenketten, welche der Hydroxylgruppe benachbart sind, beeinflufst. So giebt Isobutylalkohol bei 200° mit Kupfersulfat schon den Isobutyläther neben wenig Isobutan, mit Eisenchlorid und Stannosulfat dagegen schon beim Verhältnis von 10 zu 1 gar keinen Äther mehr, sondern nur Diisobuten:

$$(CH_3)_2CH \cdot CH_2OH \longrightarrow (CH_3)_2C : CH_2 \longrightarrow (CH_3)_2C(CH_3) \cdot CH : C(CH_3)_2.$$

Ähnlich entsteht aus Isoamylalkohol Dimethylallen:

$$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH \longrightarrow (CH_3)_2CH \cdot CH : CH_2 \longrightarrow (CH_3)_2C : C : CH_2.$$

Die Hauptreihe der Verss. hat Vf. mit Alkoholen der aromatischen Reihe angestellt, insbesodere mit Benzylalkohol und Cuminalkohol. Aus diesen Verss. ergeben sich folgende Daten:

1. Alle anorganischen Hydrate mit basischem Charakter [Na_2O, CaO, ZnO, KOH, $Fe(OH)_3$, $Sn(OH)_2$] wirken auch bei langem Erhitzen nicht ätherifizierend; Sb_2O_3 und As_2O_3 wirken schwach, P_2O_5 dagegen in Spuren schon heftig.

2. Alkali- und Erdalkalichloride wirken nicht; $AgCl$ wirkt auf Benzylalkohol nicht, wohl aber auf Cuminalkohol; Magnesiumchlorid wirkt schwach, besser die Chloride des Kadmiums, Quecksilber, Kobalts u. Jods, noch besser die des Kupfers, Aluminiums, Antimons und das Schwefelchlorür, am schnellsten wirken das Chlorid des Zinks, Stanno- und Stannichlorid.

HCl und Alkylchloride ätherifizieren langsam, H_2SO_4 dagegen in Spuren schon rasch, die Sulfate der Alkalien u. Erdalkalien sind in dieser Beziehung inaktiv, die des Magnesiums und Mangans wirken nur auf Cuminalkohol. Langsam wirken die Sulfate des Zinks, Kadmiums, Kobalts, Nickels und Eisens und die Alaune, rasch wirken Kupfer- und Aluminiumsulfat, sehr rasch Stannosulfat. — Auch in der aromatischen Reihe nimmt die Fähigkeit zur Ätherbildung zu mit wachsendem Molekulargewicht; bei gleicher Kohlenstoffzahl ist diese Fähigkeit in der aromatischen Reihe gröfser, als in der fetten Reihe.

Die Ätherbildung primärer, gesättigter Alkohole kann also hervorgerufen werden von den Salzen der Schwermetalle und des Magnesiums mit energischen sauren Radikalen und insbesondere von denjenigen Salzen, welche die Tendenz haben, basische Salze zu bilden. Gänzlich inaktiv sind bei 200° alle Neutralsalze der Erdalkalien und Alkalien, auch die Oxyde, Hydrate und Carbonate. Bekanntlich zerfallen Äther der aromatischen Reihe durch Einw. von Wärme in Aldehyd und KW-stoff:

$$(R \cdot CH_2)_2O = R \cdot CH_3 + R \cdot CHO.$$

Vf. beobachtet, dafs diese Rk. besser in Ggw. von Natrium eintritt, unter der Einw. von Natrium zerfällt auch Benzyläther in diesem Sinne, indem Toluol abgespalten wird, u. statt des Benzaldehyds Benzoin auftritt. Während die niederen fetten Äther ohne Zers. destilliert werden können, liefern Heptyläther und Oktyläther bei der Dest. über Natrium Spuren von KW-stoffen u. Aldehyden. Cetyläther endlich zerfällt bei der Dest. glatt, besser noch bei Ggw. von Natrium in Cetan oder Hexadekan und Cetylaldehyd. Mit Zunahme der Molekulargröfse und der sterischen Kompliziertheit nimmt also die Stabilität der Äther ab.

Die Ansichten über den Mechanismus der Rk. bei den verschiedenen Ätherbildungsprozessen sind ungefähr seit 50 Jahren kaum mehr geändert worden. Vf. kommt nach einem historischen Rückblick auf seine eigenen Ansichten. Er nimmt an, daſs aus den Metallchloriden zunächst Alkoholate gebildet würden, z. B. nach den Gleichungen:

$$FeCl_3 + HO\cdot CH_2R = Cl_2FeOCH_2R + HCl;$$
$$FeCl_3 + 2HO\cdot CH_2R = ClFe(OCH_2R)_2 + 2HCl;$$
$$FeCl_3 + 3HO\cdot CH_2R = Fe(OCH_2R)_3 + 3HCl.$$

Die HCl wird bei diesen Rkk. bei günstigen Bedingungen entwickelt, im anderen Falle aber mit Alkohol zu Halogenalkyl umgesetzt:

$$RCH_2\cdot OH + HCl = RCH_2Cl + H_2O.$$

Dieses Halogenalkyl soll sich endlich nach Vf. mit den Alkoholaten umsetzen:

$$Cl_2FeOCH_2R + ClCH_2R = FeCl_3 + (RCH_2)_2O;$$
$$ClFe(OCH_2R)_2 + 2Cl\cdot CH_2R = FeCl_3 + 2(RCH_2)_2O;$$
$$Fe(OCH_2R)_3 + 3ClCH_2R = FeCl_3 + 3(RCH_2)_2O.$$

So wird das Chlorid immer wieder zurückgebildet. Es gelingt auch, bei allen Rkk. sowohl HCl wie auch Halogenalkyl nachzuweisen. Die Metallalkoholate zu isolieren, ist begreiflicherweise schwerer. Vf. glaubt, ihre Existenz indessen dadurch wahrscheinlich gemacht zu haben, daſs er bei der Behandlung von Benzylalkohol mit Eisenchlorid und Jodäthyl Benzyläthyläther bekommt.

Ähnlich soll die Rk. bei Verwendung von Sulfaten verlaufen, z. B.:

$$CuSO_4 + HO\cdot CH_2R = HO\cdot SO_2\cdot O\cdot Cu\cdot OCH_2R;$$
$$CuSO_4 + HO\cdot CH_2R = RCH_2O\cdot SO_2\cdot O\cdot CuOH;$$
$$HO\cdot SO_2\cdot OCu\cdot OCH_2R + RCH_2O\cdot SO_2\cdot O\cdot CuOH = (RCH_2)_2O + 2CuSO_4 + H_2O$$
$$\text{oder } CuSO_4 + 2HO\cdot CH_2R = RCH_2\cdot O\cdot SO_2\cdot O\cdot Cu\cdot OCH_2R;$$
$$RCH_2\cdot O\cdot SO_2\cdot O\cdot Cu\cdot OCH_2R = (RCH_2)_2O + CuSO_4.$$

Bei Verwendung von Cetylalkohol gelingt es Vf. in der That, eine kleine Menge eines Zwischenprod. zu isolieren, welche bei der Verseifung mit W. in Kupfersulfat und Cetylalkohol zerfällt.

Die Ansicht von Reynoso über die Ätherbildung mit Hilfe von HCl läſst sich ungefähr durch die folgenden Gleichungen ausdrücken:

$$R\cdot CH_2\cdot OH + HCl = RCH_2\cdot Cl + H_2O;$$
$$RCH_2\cdot OH + RCH_2Cl = RCH_2\cdot O\cdot CH_2R + HCl.$$

Da z. B. Amylalkohol mit Amylchlorid innerhalb 24 Stunden bei 200° keine Spur von Äther ergiebt, während Amylalkohol durch Spuren von Eisenchlorid bei kurzem Aufkochen ätherifiziert wird, hält Vf. diese Ansicht von Reynoso für irrig.

Auch die allgemein übliche Ansicht über den Ätherbildungsprozeſs bei Verwendung von H_2SO_4 ist nach der Meinung des Vf.'s nicht die richtige. Schon Spuren von konz. H_2SO_4 und kurzes Erhitzen genügen, um Benzylalkohol quantitativ zu ätherifizieren. Der Äthylalkohol wird bei 140° bekanntlich durch konz. H_2SO_4 kontinuierlich ätherifiziert. Vf. zeigt aber durch eigenen Vers., daſs äthylschwefelsaures Kalium mit starkem Alkohol bei dreistündigem Erhitzen im Rohre nicht die Spur von Äther liefert, u. daſs solches nur in einer Ausbeute von 50% bei 14-stündigem Erhitzen auf 180—185° entsteht. Daher ist Vf. geneigt, auf die Ansicht Liebig's über den Ätherbildungsprozeſs zurückgreifen, welche durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt würde:

$$2HO\cdot SO_2\cdot OC_2H_5 = (C_2H_5)_2O + H_2SO_4 + SO_3;$$
$$SO_3 + HOC_2H_5 = HO\cdot SO_2\cdot OC_2H_5.$$

Vf. erörtert ferner die Möglichkeit, daſs ebenso wie die Schwefelsäure ein Mono- und ein Dihydrat bildet, die Äthylschwefelsäure ein Mono- und Dialkoholat bilden könnte, welch letztere, bei 140° zerfallend, Äther abgeben könnten:

$$HO\cdot SO_2\cdot OC_2H_5 \longrightarrow (HO)_2SO\cdot(OC_2H_5)_2 \longrightarrow (HO)_3S(OC_2H_5)_3.$$

Experimenteller Teil. *Methylalkohol* wird bei 170° langsam durch $CuSO_4$, rascher durch $FeCl_3$ und $SnSO_4$, stets aber mit geringer Ausbeute ätherifiziert. *Äthylalkohol* kann kontinuierlich, aber in geringer Ausbeute durch Metallsalze ätherifiziert werden; die Ggw. geringer Mengen von Metallsalzen bei der Ätherifikation durch H_2SO_4 scheint die Ausbeute zu verbessern. Weder Jodäthyl, noch äthylschwefelsaures Kalium verwandeln bei 140° den A. in Ä. *Propylalkohol* wird durch Metallsalze in schwacher Ausbeute in *Propyläther*, Kp. 90—91°, beständig gegen Natrium verwandelt. *Normaler Butylalkohol* wird durch Metallsalze, am besten Stannosulfat, bei ca. 200° bis zu 55% ätherifiziert. *Isobutylalkohol* liefert mit $CuSO_4$ bei ca. 200° Isobutyläther, mit $FeCl_3$ Diisobuten, Kp. 102—103°. *Isoamylalkohol* liefert mit Metallsalzen bei 200° Äther, mit $SnSO_4$ auch etwas Dimethylallen, mit Isoamyljodid bei 200° auch nicht die Spur Äther. *Isoamyläther*, Kp. 172°, ist beständig gegen Natrium. *Normaler Heptylalkohol*, Kp. 175—176°, wird durch $CuSO_4$, $SnSO_4$ und $FeCl_3$ in *Heptyläther*, Kp. 260°, verwandelt, durch Kochen über Natrium wird der Heptyläther in Heptan und Heptylaldehyd gespalten. *Normaler Oktylalkohol* wird durch Kochen mit 10% $CuSO_4$, $FeCl_3$ u. $SnSO_4$ in *Oktyläther*, Kp. 286—287° verwandelt. Oktyläther zerfällt beim Erhitzen über Natrium in Okten und Oktylaldehyd. *Cetylalkohol* wird bei 200° durch $SnSO_4$ in *Cetyläther*, perlmutterglänzende Blättchen aus A., F. 57—58°, verwandelt. Bei 270° zerfällt der Cetyläther in *Cetan*, $C_{16}H_{34}$, F. 20°, Kp. 270°, und *Palmitylaldehyd*, $C_{16}H_{32}O$, F. 58—59°. *Benzylalkohol* wird bei seinem Kp. schon durch Spuren zahlreicher Salze in *Benzyläther*, Kp_7. 200 bis 201°, $Kp_{?}$. 223,5—224°, verwandelt. Beim Erhitzen über Natrium zerfällt Benzyläther in Toluol und Benzoin. *Cuminalkohol* wird bei seinem Kp. durch kleine Mengen zahlreicher Salze in *Cuminäther*, $Kp_{0,5}$. 254°, welcher leicht unter B. von Cuminaldehyd zerfällt, verwandelt. (Gaz. chim. ital. **31**. I. 285—374. 8/12. 1900. [12/12. 1900.] Cagliari. Chem. Univ.-Inst.) Fromm.

J. T. Kuenen, *Gemische von Salzsäure und Methyläther*. (Z. physik. Ch. **37**. 485—89. 18/6. — C. **1901**. I. 772.) Bodländer.

Francis C. Phillips, *Verbindungen von Methylsulfid mit Metallhaloiden. Methylsulfid* giebt mit einer Lsg. von *Palladiumchlorür* einen voluminösen gelben Nd. einer Verb. $PdCl_2\cdot2(CH_3)_2S$, welche in der von Enebuske beschriebenen Platinverbindung $PtCl_2\cdot2(CH_3)_2S$ ihr Analogon findet. (J. pr. Chem. **38**. 358.) Orangefarbene Nadeln, l. in 666 Teilen k. W., leichter in h. W.; sowie in Bzl., Ä., A., Chlf. F. 124°, erstarrt zu einer roten, krystallinischen M. Beständig gegen Luft und Licht. Wird in ihrer Lsg. durch Kohlenoxyd, langsamer durch Wasserstoff unter Abscheidung von Palladium unter B. von Methylsulfid und Salzsäure zers. Die Verb. zers. sich bei 210° unter Entw. von Methylsulfid, bei höherer Temperatur von Methylchlorid, u. es hinterbleibt Palladiumsulfid.

Quecksilberchlorid giebt mit Methylsulfid einen weiſsen Nd. der Zus. $3HgCl_2\cdot2(CH_3)_2S$. Nadeln, färben sich am Licht dunkel. L. in W., mehr in A., Chlf., Schwefelkohlenstoff, Bzl., Aceton u. a. Die wässerige Lsg. giebt die Rkk. des Quecksilberchlorids. F. bei raschem Erhitzen 150—151°, bei langsamem Erhitzen allmählich zers. Giebt beim Erhitzen im Stickstoffstrom Methylsulfid — aber kein Quecksilbersulfid.

Nach Loir (C. r. d. l'Acad. des sciences **34**. 1095) entsteht aus Methylsulfid und und Quecksilberchlorid eine Verb. $HgCl_2\cdot(CH_3)_2S$; doch konnte Vf. keine solche gewinnen.

Cuprichlorid und Methylsulfid bilden eine weiße, rasch gelbgrün sich färbende Verb. von *Cuprochlorid-Methylsulfid*, $CuCl(CH_3)_2S$, fast unl. in W., l. in organischen Solventien, wie die Quecksilberverb. Ätzalkalien und Schwefelwasserstoff zers. es. Giebt beim Erhitzen erst Methylsulfid; bei höherer Temperatur hinterbleiben Kupfer u. Kupfersulfid. *Goldchlorid* giebt mit Methylsulfid eine weiße, krystallinische Verb. $AuCl \cdot S(CH_3)_2$ unl. in W., l. in A., lichtempfindlich. Zers. bei 100—200° in Methylsulfid und Gold. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 250—258. 11/4. [April].) Ruff.

Ivar Nordenskjöld, *Beiträge zur Kenntnis des Molybdänsemipentoxyds*. Die vorliegende Arbeit schließt sich an die Unterss. von Klason (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 148; C. **91**. I. 559) an. Klason hat das Ammoniumsalz $MoOCl_3 + 2NH_4Cl$, das Salz einer Säure $MoOCl_3 + 2HCl$ oder H_2MoOCl_5 dargestellt. Vf. stellt einige andere Salze dar, nämlich *Kaliummolybdänylchlorid*, $MoOCl_3 + 2KCl + 2H_2O$, rhombische Prismen von dunkelgrüner Farbe, *Rubidiummolybdänylchlorid*, $MoOCl_3 + 2RbCl$, rhombische Oktaeder, *Cäsiummolybdänylchlorid*, $MoCl_3 + 2CsCl$, ähnlich dem Rubidiumsalz. Lithium- und Natriumsalze hat Vf. nicht darstellen können, hat dagegen eine Reihe von Aminsalzen mit Molybdänylchlorid vereinigen können und so die folgenden Verbb. von schöner, grüner Farbe erhalten. *Methylaminmolybdänchlorid*, $MoOCl_3 + 2CH_3 \cdot H_2NCl$. *Dimethylaminmolybdänylchlorid*, $MoOCl_3 + 2(CH_3)_2H_2NCl$. *Trimethylaminmolybdänylchlorid*, $MoOCl_3 + 2(CH_3)_3HNCl$. *Tetramethylammoniummolybdänylchlorid*, $MoOCl_3 + 2(CH_3)_4NCl$. *Äthylaminmolybdänylchlorid*, $MoOCl_3 + 2C_2H_5 \cdot H_3NCl$. *Diäthylaminmolybdänylchlorid*, $MoOCl_3 + 2(C_2H_5)_2N_2HCl$. *Triäthylaminmolybdänylchlorid*, $MoOCl_3 + 2(C_2H_5)_3HNCl$. — Da das grüne Oxychlorid von Blomstrand mit Wasser und Salmiak das Salz $MoOCl_3 + 2NH_4Cl$ giebt, hat Klason angenommen, daß dasselbe dem Molybdänylchlorid, $MoOCl_3$, entspreche. Da jedoch das Pentachlorid dasselbe Salz giebt, sucht Vf. nach neuen Anhaltspunkten für die Konstitution des Oxychlorids. Beim Erhitzen des oben beschriebenen Rubidiumsalzes im Vakuum des Kathodenlichtes erhält Vf. statt $MoOCl_3$ das MoO_2Cl_2 und wahrscheinlich auch $MoCl_4$. Auch das Verdampfen von Wasserstoffmolybdänylchlorid führt nicht zur Darst. von $MoOCl_3$. Vf. stellte nun das grüne Oxychlorid durch Erhitzen von sauerstoffhaltigem Molybdänmetall im Chlorstrome dar u. findet, daß dasselbe sich in W. mit blauer Farbe löst u. in wss. Lsg. durch Permanganat zu einer farblosen Verb. oxydiert wird. Vf. findet ferner, daß das grüne Oxychlorid bei verschiedenen Darstellungsweisen eine wechselnde Zus. zeigt, und kommt so in anbetracht der Darstellungmethoden dieses Oxychlorids zu der Ansicht, daß dasselbe nicht als Verb., sondern als ein Gemenge (Mischkrystalle) von $MoCl_5$ und MoO_2Cl_2 aufzufassen sei. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1572—77. [20/5.] Stockholm. Techn. Hochschule.) Fromm.

W. R. Dunstan u. **E. Goulding**, *Einwirkung von Alkylhaloiden auf Aldoxime und Ketoxime. Teil II. Alkylierte Oxime und Isoxime und die Konstitution der aliphatischen Oxime.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., s. C. **1901**. I. 1147.) Vff. stellten alkylierte Oxime u. Isoxime dar, indem sie eine Lsg. von Na-Methylat mit einer solchen des Oxims vereinigten und zu dem Gemisch allmählich Halogenalkyl hinzufügten. Nach Beendigung der eintretenden Rk. wurde die Fl. $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt und dann destilliert. Hierbei gingen die entsprechenden alkylierten Oxime über, während aus dem Rückstand in den meisten Fällen die alkylierten Isoxime mit NaJ verbunden isoliert werden konnten. — *Acetoximmethyläther*, $(CH_3)_2C:N \cdot OCH_3$. Farblose Fl. von angenehmem Geruch. Kp. 72—72,5°. Leicht löslich in W., mit Ä. und A. in jedem Verhältnis mischbar. Chloroplatinat, $[(CH_3)_2C:N \cdot OCH_3]_2H_2PtCl_6$. Hexagonale Prismen aus A. + Ä. — *Methylisoacetoximnatriumjodid*, $(CH_3)_2 \cdot C \overset{}{\underset{O}{—}} N \cdot CH_3 \cdot NaJ$, bildet lange, farblose Nadeln aus Methyl-

alkohol. F. 206° unter Zers. Die Verb. zerfliefst an der Luft und ist sll. in W., ll. in A., unl. in Ä. Die Darst. des Methylisoacetoxims aus der NaJ-Verb. gelang nicht, da dasselbe zu leicht zersetzlich ist. — *Acetoximäthyläther*, $(CH_3)_2C:N\cdot OC_2H_5$, ist ein farbloses Öl vom Kp. 91,5—92,5°, unl. in W. Chloroplatinat, $[(CH_3)_2C:N\cdot OC_2H_5]_2H_2PtCl_6$, lange, orangefarbene Prismen aus A. + Ä. Es ist zerfliefslich an der Luft, sll. in Wasser und Alkohol, unl. in Ä. — *Äthylisoacetoximnatriumjodid*, $(CH_3)_2\cdot C\underset{O}{\text{———}}N\cdot C_2H_5\cdot NaJ$, hygroskopische Nadeln, ll. in W. und A. — *Acetoximpropyläther*, farbloses Öl vom Kp. 116,5°. — *Propylisoacetoxim* wurde nur in Verb. mit NaJ als nicht krystallisierendes Öl erhalten. — *Methylacetaldoxim*, $CH_3\cdot CH:N\cdot OCH_3$, Fl. von äth. Geruch. Kp. 47,5°. L. in Wasser, mischbar mit A. und Ä. — *Methylisoacetaldoximnatriumjodid*, $(CH_3\cdot CH\underset{O}{\text{———}}N\cdot CH_3)_2\cdot NaJ$. Zerfliefsliche, sehr unbeständige Nadeln, ll. in W. und A. — *Äthylacetaldoxim*, $CH_3\cdot CH:N\cdot OC_2H_5$, Fl. von aromatischem Geruch, wl. in W., ll. in A. und Ä. Kp. 71—71,5°. Das entsprechende Isooxim bildet sich ebenfalls, konnte aber infolge seiner Unbeständigkeit nicht isoliert werden. — *Propylacetaldoxim*, farbloses Öl vom Kp. 101—102°, unl. in W., ll. in A. und Ä. Das entsprechende Isoxim wurde nur als Öl erhalten. — *Methylacetophenoxim*, $C_6H_5(CH_3)C:N\cdot OCH_3$. Fl. von aromatischem Geruch, unl. in W., ll. in A. u. Ä. Kp. 214—216° unter leichter Zers. — *Methylisoacetophenoximnatriumjodid*, $C_6H_5(CH_3)C\underset{O}{\text{———}}N\cdot CH_3\cdot NaJ$. Nadeln. — *Äthylacetophenoxim*, $C_6H_5(CH_3)C:N\cdot OC_2H_5$. Fl. vom Kp_{760}. 220—225° unter leichter Zers., Kp_{20}. 130—135° (vergl. TRAPESONZJANZ, Ber. Dtsch chem. Ges. **26**. 1427; C. **93**. II. 265). — *Äthylisoacetophenoximnatriumjodid*, $C_6H_5(CH_3)C\underset{O}{\text{———}}N\cdot C_2H_5\cdot NaJ$. — *Methylisopropylamin* wurde erhalten durch Reduktion von Methylisoacetoxim mit Natriumamalgam u. Essigsäure. Chlorhydrat, $CH_3\cdot NH\cdot C_3H_7\cdot HCl$, lange Nadeln, sll. in W. und A., unl. in Ä. Chloroplatinat, $(CH_3\cdot NH\cdot C_3H_7)_2\cdot H_2PtCl_6$, lange Nadeln aus W. F. 184—189°. Ll. in W., unl. in A. und Ä. Chloroaurat, $CH_3\cdot NH\cdot C_3H_7\cdot HAuCl_4$. Würfel vom F. 96—97°, ll. in A. und h. W., wl. in k. W. Pikrat, hellgelbe Nadeln aus W. F. 133—134°. (J. Chem. Soc. London **79**. 628—41. 3/6. Scientific Department. Imperial Institute. S. W.) FAHRENHORST.

W. R. Dunstan u. **E. Goulding**, *Die vermutete Existenz zweier isomerer Triäthyloxamine.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., s. C. **1901**. I. 1146.) Die von LACHMANN durch Einw. von Jodmethyl auf das von BEWAD dargestellte β-Äthyl-sek.-butylhydroxylamin, $C_2H_5(CH_3)\cdot CH\cdot N\cdot(C_2H_5)OH$, erhaltene Verb. ist jedenfalls ein Jodhydrat des Methyläthyl-sek.-butyloxamins der Formel $CH_3(C_2H_5)(C_4H_9)N:O\cdot HJ$. (J. Chem. Soc. London **79**. 641—43. 3/6. Scientific Department. Imperial Institute. S. W.) FAHRENHORST.

Marcel Delépine, *Wirkung verschiedener Alkohole auf einige Acetale einwertiger Alkohole.* (Kurzes Referat nach C. r. d. l'Acad. des sciences; s. C. **1901**. I. 1146.) *β-Dinaphtylolmethan*, $CH_2(C_{10}H_6OH)_2$, F. in reinem Zustande — farblose, lange Nadeln — 199°, in stark gefärbtem Zustand 194°, krystallisiert aus A. mit 1 Mol. Krystallalkohol. — *Methyl-β-dinaphtoxanthen* (*β-Dinaphtyloläthananhydrid*), $CH_3\cdot CH<(C_{10}H_6)_2>O$, schwach bläulichgrün reflektierende Blättchen. — *Chlormethyl-β-dinaphtoxanthen*, $CH_2Cl\cdot CH<(C_{10}H_6)_2>O$, weifse, licht- und luftbeständige Nadeln, ll. in Chlf., wl. in A. u. Eg., unl. in W. — *Glykolchloracetal*, $C_4H_7O_2Cl$, D_4^0. 1,2574, D_4^{18}. 1,234. — *Pinakonmethylat*, *-acetal* u. *-chloracetal* sind nach Campher und Terpentin riechende, in W. unl. Fll.; Pinakonchloracetal besitzt die D_4^0. 1,0822, D_4^{16}. 1,0670. — *Glycerinchloracetal*, C_5H_9OCl, farblose Fl., Kp. 235—238°, mischt sich mit

A. u. Ä., bildet mit einigen Volumen W. eine Art von Emulsion; D_4^0. 1,337, D_4^{18}. 1,320. — *Erythritmonoacetal*, schöne Blättchen, leichter l. in W. und weniger leicht l. in A. u. Chlf., als das Diacetal, bildet sich leicht, wenn man Erythrit mit seinem Diacetal in Ggw. von salzsaurem A. erhitzt. — *Mannitdichloracetal*, feine, farblose Nadeln, l. in Chlf. und A., wl. in W. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 574—86. 5/6.)

Düsterbehn.

C. **Harries**, *Über den Succindialdehyd.* Der Succindialdehyd wurde zuerst gewonnen aus dem Succintetramethylacetal, welches durch Einw. von methylalkoh. Kalilauge auf Succindialdoxim (**Ciamician** u. **Dennstedt**, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 533) entsteht. Als Hauptprodd. bei dieser Rk. bilden sich aber durch Wasserabspaltung aus der einen Aldoximgruppe Nitrilderivate:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot CH:NOH \\ | \\ CH_2\cdot CH:NOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2\cdot CN \\ | \\ CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2\cdot C{<}^{O\cdot CH_3}_{NH} \\ | \\ CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)_2 \end{array},$$

welche beim Stehen mit Methylalkohol und HCl in Imidoäther übergehen.

Läfst man 10 g Succindialdoxim mit 200 ccm Methylalkohol, welche 6,8 g HCl enthalten, 3 Tage stehen, giefst dann die Lsg. in 2 l absol. Ä., entfernt aus dem Filtrat vom ausgeschiedenen Hydroxylaminhydrochlorid die Salzsäure durch Silberoxyd und destilliert den Ä. ab, so erhält man ein Öl, welches sich durch Dest. in verschiedene Fraktionen zerlegen läfst. Die Hauptfraktion besteht wahrscheinlich aus dem *Imidoäther des Bernsteinsäurehalbaldehydacetals*, $(CH_3O)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot OCH_3$, einer Fl. vom Kp_{20-21}. 82—83° und Kp_{7-8}. 67—68°. $D^{22,5}$. 1,075. Das Öl ist sehr unbeständig, zers. sich beim Erwärmen mit Alkalien unter Verkohlung u. reduziert Fehling'sche Lsg. Salzsäure fällt aus ihrer äth. Lsg. ein krystallinisches Chlorhydrat, eine Eigenschaft, welche eine Trennung des Imidoäthers von dem zugleich entstandenen *Succintetramethylacetal* gestattet. Das Acetal, $C_8H_{18}O_4$ = $(CH_3O)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OCH_3)_2$, besitzt Kp_{12-13}. 87—89°, Kp_{772}. 201—202°; D^{19}. 0,9897. Nach dem Erwärmen mit HCl giebt es Pyrrolreaktion, von W. wird es leicht aufgenommen. Das Acetal liefert bei längerem Stehen mit verd. HCl Succindialdehyd.

Die Ausbeuten an Acetal sind nach dieser Methode sehr gering und auch Versuche mit neu dargestellten Substitutionsprodd. des Succindialdoxims lieferten keine besseren Resultate. *Dibenzoylsuccindialdoxim*, $(CH_2\cdot CH:N\cdot O\cdot COC_6H_5)_2$, krystallisiert aus Bzl. in Blättchen vom F. 152°. *Dimethoxylsuccindialdoxim*, $\begin{array}{l} CH_2CH:N\cdot O\cdot CH_3 \\ | \\ CH_2CH:N\cdot O\cdot CH_3 \end{array}$. entsteht aus dem Dialdoxim durch Natriummethylat und Jodmethyl als braunes Öl, welches durch Einw. von methylalkoh. HCl unter Abspaltung von β-Methylhydroxylamin übergeht in ein *Halbmethoxylaminderivat des Halbsuccindimethylacetals*, $C_7H_{15}NO_3$. Öl vom Kp_{760}. 180—200°, Kp_{15}. 84—86°, welches sich in 6 Tln. h. W. löst und gegen Alkalien sehr beständig ist. Die Verb. geht beim Stehen mit $^1/_{10}$ n. HCl über in einen Aldehyd, welcher wahrscheinlich das *Monomethoxylaminderivat des Succindialdehyds*, $C_5H_9O_2N$ = $\begin{array}{l} CH_2\cdot CH:N\cdot O\cdot CH_3 \\ | \\ CH_2\cdot COH \end{array}$, darstellt. Dasselbe bildet ein in W. ll. Öl vom Kp_{10}. 67°.

Darstellung des Succindialdehyds. Die einfachste und beste Darstellungsweise des Succindialdehyds besteht in der Einw. von salpetriger Säure auf eine Suspension von Succindialdoxim in W. Das Aldoxim geht in Lsg., und nach dem Neutralisieren der Fl. mit $CaCO_3$ und Filtrieren erhält man so eine wss. Lsg. des freien Aldehyds, welche man bei möglichst niedriger Temperatur im Vakuum im CO_2-Strom zur Sirupskonsistenz eindampft. Dann destilliert man im Vakuum aus dem Ölbade weiter, wobei bis 120° zuerst ein Monohydrat des Aldehyds und dann

der freie Aldehyd übergeht. (Über 120° treten leicht Explosionen ein.) Das Monohydrat ist eine farblose Fl. vom Kp_{12}. ca. 55°, welche mit Wasserdampf leicht flüchtig ist und bei öfterer Dest. bei 30° und 10 mm Druck sein W. verliert. Der *Succindialdehyd*, $C_4H_6O_2 = COH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COH$, bildet eine harte, glasige M., welche bei 25° zähflüssig, bei 70° leicht flüssig wird. Kp_{11}. 65—66°, Kp_{760}. 160—170°. D^{19}. 1,23. Er ist wl. in W., Ä., Bzl., ll. in A. und zerfliefst an der Luft unter schwacher Gelbfärbung. Der Aldehyd besitzt stechenden Geruch, oxydiert Fuchsinschwefligsäure zu einer blauen Fl. und wirkt in Dampfform stark ätzend auf die Haut. Von Alkalien wird er leicht zers., mit konz. wss. KOH reagiert er explosionsartig unter B. einer braunen, amorphen S. Gegen verd. SS. ist er beständig, mit konz. SS. färbt er sich braun mit konz. H_2SO_4 rot unter Verharzung.

Schon beim Kochen mit W., vollständiger beim Erhitzen im Rohr mit W. auf 180° geht der Succindialdehyd über in Furan; Kochen mit Ammoniak und Essigsäure führt ihn in Pyrrol über, wahrscheinlich unter intermediärer B. eines Ammoniakadditionsprodukts:

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot COH \\ | \\ CH_2 \cdot COH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH\!<^{OH}_{NH_2} \\ | \\ CH_2 \cdot CH\!<^{NH_2}_{OH} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH : CH \\ | \qquad\quad >NH. \\ CH : CH \end{array}$$

Beim Erhitzen mit Phosphortrisulfid entsteht Thiophen. Der Succindialdehyd ist jedenfalls monomolekular. Disulfitverbindung, $\left(CH_2 \cdot CH\!<^{OH}_{SO_3Na}\right)_2$. Nadeln aus verd. A. p-Bromphenylhydrazin wirkt je nach den Bedingungen verschieden ein. Bei überschüssigem Aldehyd entsteht das *Succindialdehydmonobromphenylhydrazon*, $C_{10}H_{11}ON_2Br = COH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_4Br$, grünliche Blätter aus A. vom F. 135—136°, bei überschüssigem Hydrazin dagegen das *Succindialdehyddibromphenylhydrazon*, gelbe, leicht zersetzliche Krystalle vom F. 140—145°.

Mit o-Phenylendiamin kondensiert sich der Aldehyd zu einem gelben Körper, $C_{16}H_{16}O_2$, welcher bei 175—177° schmilzt und schwach basische Eigenschaften besitzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1488—98. 8/6. [15/5.] Berlin. I. Univ.-Laborat.)

FAHRENHORST.

C. Harries u. O. Schauwecker, *Über den Halbaldehyd der β-Methyladipinsäure*. Oxydiert man Citronellaldimethylacetal (HARRIES, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 857; C. **1900**. I. 975) mit wss. $KMnO_4$-Lsg., so zerfällt es in Aceton und das Acetal des Halbaldehyds der β-Methyladipinsäure:

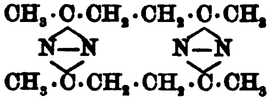
$$(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH \cdot CH(OCH_3)_2 =$$
$$(CH_3)_2CO + COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OCH_3)_2.$$

Die letztere Verb. erhält man, indem man die vom MnO_2 abgesaugte Lauge mit CO_2 neutralisiert, im Vakuum bei 40—50° eindampft, den Rückstand ausäthert, mit H_2SO_4 ansäuert und wiederum ausäthert. Der zweite Ätherextrakt hinterläfst beim Abdunsten das *Dimethylacetal* der *3-Methylhexanal-(1)-säure-(6)* $C_9H_{18}O_4 = COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OCH_3)_2$, als gelbliche Fl. vom Kp_{7-8}. 149—152° und schwach saurem Geruch. Die Verb. färbt sich beim Stehen dunkelrot, ist sehr ll. in W., A. und Ä. und bildet sll. Salze. D^{10} 1,1356. Sie geht bei längerem Aufbewahren für sich oder leichter durch Hinzufügung eines Tropfens Salzsäure über in *3-Methylhexanal-(1)-säure-(6)*, $C_7H_{12}O_3 = COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COH$, ein stark lichtbrechendes, angenehm riechendes Öl vom Kp_{12}. 153—155°, sll. in W., A., Ä. Das Aldehyd reduziert FEHLING'sche Lsg. bei längerem Kochen und oxydiert sich an der Luft zu β-Methyladipinsäure. Seine D^{10} beträgt 1,0959. Silbersalz, Ag$(C_7H_{11}O_3)$, mikrokrystallinisches, weifses Pulver, welches sich bald gelblich färbt. Semicarbazon, $C_8H_{15}O_3N_3 = COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, bildet weifse Blättchen vom F. 156—157°.

Als Nebenprod. entsteht bei der Oxydation des Citronellalacetals ein *Glykol*, $C_{10}H_{17}(OH)_2(OCH_3)_2$, welches unter besonderen Bedingungen zum Hauptprod. werden kann, und dessen nähere Unters. im Gange ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34.** 1498 bis 1501. 8/6. [9/5.] Berlin. I. Univ.-Lab.) FAHRENHORST.

T. Gray, *Bemerkung über Acetonylaceton.* (J. Chem. Soc. London **79.** 681—82. 3/6. Jena. Univ.-Lab.; C. **1901.** I. 1147.) FAHRENHORST.

T. Gray, *Kondensation von Acetonylaceton mit Hydrazinhydrat.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., siehe C. **1901.** I. 1147.) Die Konstitution der *Base* $C_{12}H_{20}N_4$ wird jedenfalls durch eine der beiden folgenden Formeln dargestellt:



oder $\begin{matrix} NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CH:C(CH_3)\cdot NH \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CH:C(CH_3)\cdot NH \end{matrix}$.

Die Konstitution der *Verbindung* $C_{12}H_{24}O_6$ ist wahrscheinlich:

$$\begin{matrix}NH\\|\\NH\end{matrix}>C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)<\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}>C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)<\begin{matrix}NH\\|\\NH\end{matrix}.$$

Letztere Verb. bildet durch Einw. von Pikrolonsäure in alkoh. Lsg. *Hydrazinpikrolonat*, $N_2H_4\cdot C_{18}H_8O_5\cdot N_4$, Prismen oder Nadeln aus A. oder W., welche sich bei 262° zers. (J. Chem. Soc. London **79.** 682—86. 3/6. Glasgow. Jena University and Queen Margaret College.) FAHRENHORST.

Emerich Granichstädten und **Friedrich Werner**, *Über die Einwirkung von Zinkäthyl auf Anhydride organischer Säuren, Oxyde und Laktone.* Da die bekannten Rkk. von Zinkäthyl auf organische Körper die Vermutung nahelegten, daſs der Verlauf der Einw. davon abhänge, ob das O-Atom doppelt an ein C-Atom gebunden sei, oder als Brücken-O zwei C-Atome verbinde, untersuchten Vff. das Verhalten von Zinkäthyl gegen I. Säureanhydride, II. organische Oxyde, III. Laktone.

I. Einw. auf Säureanhydride. Die Einw. von Zinkäthyl auf Essigsäureanhydrid ist zuerst von SAYTZEFF (Zeitschr. f. Ch. **1870.** 107) untersucht worden, der nur bei Verwendung von Zinknatrium u. Jodäthyl, aber nicht bei direktem Zusammenbringen der Reagenzien zu einem befriedigenden Resultate gelangte und annimmt, daſs der Reaktionsverlauf der Gleichung:

$$(CH_3CO)_2O + Zn(C_2H_5)_2 = 2\,CH_3COC_2H_5 + ZnO$$

entspricht. Es gelang Vff., durch direktes Eintragen von Zinkäthyl bei guter Kühlung die Rk. quantitativ durchzuführen. Sowohl bei Einw. eines Moleküls $Zn(C_2H_5)_2$ auf 1 Mol. $(CH_3CO)_2O$, als auch bei Anwendung von etwas mehr als 2 Mol. $Zn(C_2H_5)_2$ auf 1 Mol. $(CH_3CO)_2O$ entspricht der Vorgang den Gleichungen:

$$CH_3COOCOCH_3 + Zn(C_2H_5)_2 = CH_3C:(OZnC_2H_5\cdot C_2H_5)\cdot OCOCH_3,$$
$$CH_3C(OZnC_2H_5\cdot C_2H_5)OCOCH_3 + 2\,H_2O =$$
$$CH_3C(OH\cdot C_2H_5)OCOCH_3 + Zn(OH)_2 + C_2H_6,$$
$$CH_3C(OH\cdot C_2H_5)OCOCH_3 + H_2O = CH_3C:(O\,\boxed{H\cdot OH}\cdot C_2H_5) + CH_3COOH.$$

Es tritt also nur eins der beiden gleichartigen O-Atome des $(CH_3CO)_2O$ in Rk., und es wird 1 Mol. Essigsäure gebildet. — Ganz analog wirkt Zinkäthyl auf Buttersäureanhydrid ein. Aus äquimolekularen Mengen der Reagenzien entsteht 1 Mol. Äthylpropylketon und 1 Mol. Buttersäure.

II. Einw. auf Oxyde. An Verbb., die nur Brücken-O enthalten, wurden untersucht Äthylenoxyd, $\underline{CH_2\cdot CH_2\cdot O}$, die beiden von FRANKE (Monatshefte f. Chemie 17.

90) aus Isobutyrglykol dargestellten Oxyde $(CH_3)_2 \cdot C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot O$ (Kp. 123°) und $(CH_3)_2 \cdot C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot O$ (Kp. 260°), Paraldehyd, $CH_3 \cdot CH \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot O$, und Diphenylenoxyd, $C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot O$. Auf alle diese Verbb. wirkt $Zn(C_2H_5)_2$ auch nach längerem Erhitzen im Druckrohre nicht ein. Beim Paraldehyd ist besonders auffallend, daſs derselbe bei den gewählten Versuchsbedingungen — mehrtägiges Erhitzen im Wasserbade u. daraufolgend längeres Erhitzen auf 170° im Druckrohr — nicht gespalten wird.

III. Einw. auf Laktone. Auf Valerolakton, $CH_3CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O$, wirkt $Zn(C_2H_5)_2$ bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, beim Erhitzen im Einschmelzrohr erfolgte bei wiederholten Verss. und bei verhältnismäſsig niedriger Temperatur Explosion. Dagegen entsteht beim Erhitzen äquimolekularer Mengen der Reagenzien in einem mit Gasableitungsrohr versehenen Kolben nach dem Kochen der Reaktionsprodd. mit verd. H_2SO_4 ein stark ketonartig riechendes Öl (Kp. 167—169°, unkorr.), das sich als identisch mit dem zuerst von Fittig (Liebig's Ann. **267**. 91) dargestellten *Dimethyloxeton*, $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2—C—CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$ (O O), erwies. Das Zinkäthyl wirkt in diesem Falle nur als wasserentziehendes Mittel u. veranlaſst die B. von Divalerolakton, aus dem sich durch Wasseranlagerung und CO_2-Abspaltung das Dimethyloxeton bildet. Es gelang auch, das Divalerolakton als solches zu isolieren u. in Divalonsäure (F. 129°) überzuführen. — Auch auf Butyrolakton wirkt $Zn(C_2H_5)_2$ selbst nach 14-tägigem Schütteln in der Kälte nicht ein, während beim Erwärmen sofort Gasentw. stattfindet. Nach 18-stünd. Erhitzen bis auf 120°, Kochen mit Natronlauge u. längerem Erhitzen mit verd. H_2SO_4 entsteht unter CO_2-Abgabe das dem Butyrolakton entsprechende Oxeton $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2—C—CH_2—CH_2—CH_2$ (O O) (Kp. 157—159°, unkorr.). — Äquimolekulare Mengen Phtalid u. $Zn(C_2H_5)_2$ wirken weder bei längerem Stehen in der Kälte, noch beim Erwärmen aufeinander ein.

Aus den Verss. der Vff. geht hervor, daſs ein Brücken-O nicht als Angriffsstelle für $Zn(C_2H_5)_2$ dienen kann, und daſs das Verhalten sauerstoffhaltiger Körper gegen $Zn(C_2H_5)_2$ als Konstitutionsbeweis benutzt werden kann. (Monatshefte f. Chemie **22**. 315—34. 31/5. [7/2.*] Lab. von Hofrat Lieben. Univ. Wien.) Alexander.

H. Thoms und **C. Mannich**, *Über die Gewinnung von Myristinsäure aus den Samen der Virola venezuelensis Warb.* Die Samen dieser der Familie der Myristicaceae angehörenden Virolaart gaben an Ä. 47,5% eines braunen, fast geruchlosen Fettes ab, daſs in der Hauptsache aus *Trimyristin* bestand. Ölsäure lieſs sich nicht nachweisen. Die Leichtigkeit, mit der Myristinsäure in reiner Form aus diesen Samen zu erhalten ist, läſst dieselben als Ausgangsmaterial für die *Gewinnung von Myristinsäure* sehr geeignet erscheinen. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **11**. 263—64. [2/5.*] Berlin. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) Düsterbehn.

R. O. Herzog u. **R. Leiser**, *Über die Einwirkung von Jod auf die Silbersalze der Oxysäuren.* (Vorläufige Mitteilung.) Wenn J auf die Ag-Salze von α-Oxysäuren analog einwirken würde, wie auf die fettsauren Ag-Salze, so müſste der Vorgang der Gleichung:

$$2RCHOHCOOAg + J_2 = RCHOHCOOCHOHR + CO_2 + 2AgJ,$$

entsprechen und Monoester von Glykolen gebildet werden. Dies ist jedoch nicht der Fall, sondern die Rk. verläuft nach den Gleichungen:

a. $2RCHOHCOOAg + J_2 = RCHOHCOOH + RCHO + CO_2 + 2AgJ$,

b. $2R_2C(OH)COOAg + J_2 = R_2C(OH)COOH + R_2CO + CO_2 + 2AgJ$,

und es wird aus 2 Mol. des Ag-Salzes neben 1 Mol. der freien Oxysäure 1 Mol. des Aldehyds, bezw. des Ketons gebildet, aus dessen Cyanhydrin die S. hervorgeht. Bei Einw. von J auf glycerinsaures Ag entsteht nicht der erwartete Glykolaldehyd, $CH_2OH \cdot CHO$, sondern statt dessen 2 Mol. Formaldehyd.

Experimenteller Teil. Milchsaures Ag wird am Rückflußkühler auf dem Wasserbade mit der entsprechenden Menge alkoh. Jodlsg. allmählich auf ca. 60° erwärmt, bis Entfärbung eingetreten ist. Der Kühler ist durch ein Gasleitungsrohr mit einem mit trockenem Äther und einem mit Kalkw. gefüllten Absorptionsgefäße verbunden. Nach Beendigung der Rk. läßt sich in dem Äther in reichlicher Menge Aldehyd und im Kolben Milchsäure nachweisen, während sich in dem mit Kalkw. gefüllten Gefäße erhebliche Mengen $CaCO_3$ niedergeschlagen haben. Entsprechend wurde glykolsaures Ag in Formaldehyd, CO_2 und freie Glykolsäure, mandelsaures Ag in Benzaldehyd, CO_2 und freie Mandelsäure, oxyisobuttersaures Ag in Aceton, CO_2 und freie Oxyisobuttersäure, glycerinsaures Ag in Formaldehyd, CO_2 und freie Glycerinsäure gespalten. (Monatshefte f. Chemie **22**. 357—60. 31/5. [7/3.*] Lab. von Prof. AD. LIEBEN. Wien.) ALEXANDER.

V. Kohlschütter u. H. Rossi, *Über die Uranooxalsäure.* Kocht man eine Lsg. von *Uranylammoniumcarbonat* in Salzsäure mit Kupferdraht bis zur völligen Reduktion und entfernt dann das gelöste Cu durch Verd. mit W. und Einleiten von Schwefelwasserstoff, so erhält man eine ziemlich haltbare Lsg. von *Urantetrachlorid* und Ammoniumchlorid. Statt Cu verwendet man zur Reduktion neutraler Uranylsalze noch besser hydroschweflige S. und erhält so einen weißgrünen, in HCl mit dunkelgrüner Farbe l. Nd.

Wird eine salzsaure *Uranolösung* warm mit gesättigter *Oxalsäurelösung* versetzt, so fällt ein dichter, grauer Nd. aus, welcher bald in einen dunkelgrünen, deutlich krystallinischen Körper $UO_2 \cdot 2C_2O_3 \cdot 6H_2O$ übergeht, identisch mit dem von SEEKAMP (LIEBIG's Ann. **122**. 115) bei der Reduktion von Uranylsalz mit A. im Sonnenlicht erhaltenen Oxalat. Beständig, unl. in W. u. verd. SS., l. nur in Salpetersäure beim Erwärmen zu Uranylsalz und in konz. Salzsäure ohne Zers.; Alkal. scheiden Uranohydroxyd ab; das Salz verliert erst bei 200° alles W.

Mit Alkali- oder Ammoniumoxalat entsteht beim Erwärmen eine dichroitische, grüne, resp. rötliche Lsg., welche, an der Luft beständig, beim Eindampfen zers. wird. A. fällt aus solcher Lsg. eine wenig gefärbte *Verbindung*, $UO_2 \cdot 4C_2O_3 \cdot 2K_2O + 5H_2O$, welche als das Alkalisalz einer *Uranooxalsäure* $U(OOC \cdot COOR)_4$ zu formulieren ist. Chlorbarium fällt aus der Lsg. das entsprechende blaßviolette, krystallinische, in 10%iger Salzsäure unl. *Bariumsalz* der Uranooxalsäure, $UO_2 \cdot 4C_2O_3 \cdot 2BaO \cdot (9H_2O)$. Strontium- und Calciumchlorid geben eine ganze Reihe von noch nicht weiter untersuchten Verbb. der Uranooxalsäure. Die freie Uranooxalsäure zu isolieren, war nicht möglich; man erhält aber durch Fällen der Lsg. des normalen Alkalisalzes mit verd. Salzsäure das saure Salz einer neuen S. der Zus. $2UO_2 \cdot 5C_2O_3 \cdot H_2O \cdot NH_3 \cdot (8H_2O)$, wobei der S. vielleicht die Konstitution $(COO)_2 = [U(COO)_2COO \cdot COOH]_2$ zukommt.

Die Vff. beobachteten auch Verbb. des grünen Uranooxalats mit Salzsäure und Phosphorsäure, ferner beständige Uranosalze der schwefligen, phosphorigen u. unterphosphorigen S., welche sie noch nicht weiter untersucht haben.

Die Säureunlöslichkeit der Oxalsäurefällungen reduzierter Uranlösungen läßt sich auch analytisch u. präparativ verwerten. Zum Zweck der analytischen Bestimmung wurde die Uranosalzlsg. mit Oxalsäure gefällt und das Oxalat zu U_3O_8 verglüht. Die Resultate sind befriedigend. Für präparative Zwecke stellt man sich erst eine salzsaure Uranylsalzlsg. her, fällt daraus mit Schwefelwasserstoff, was fällbar ist, reduziert mit Hydrosulfid, erwärmt kurze Zeit u. löst einen etwa entstandenen Nd.

in starker Salzsäure; die Lsg. wird warm mit gesättigter Oxalsäure gefällt. Das Oxalat wird durch Glühen in das grüne Oxyd übergeführt, welches als Ausgangsmaterial für die Darstellung fast aller Uransalze dient. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34.** 1472—79. 24/4. [8/6.] Lab. d. Akad. Wissensch. München.) RUFF.

T. Purdie u. J. C. Irvine, *Optisch-aktive Dimethoxybernsteinsäure und ihre Derivate.* Vff. haben durch Alkylierung der Weinsäuremethyl-, -äthyl- und -propylester mit Silberoxyd und Methyljodid die entsprechenden optisch-aktiven Dimethoxybernsteinsäureester und daraus die freie S. erhalten. *Dimethoxybernsteinsäure* bildet Krystalle vom F. ca. 157°. $[\alpha]_D^{20}$ in wss. Lsg. von verschiedener Konzentration = $+72{,}28-76{,}63°$, in Aceton = $+89{,}29-95{,}80°$. Methylester, Krystalle vom F. 51°. $[\alpha]_D^{60} = +82{,}52°$. Äthylester, Fl. $[\alpha]_D^{20} = +89{,}96°$, $[\alpha]_D^{60} = +85{,}39°$. Propylester, Fl. $[\alpha]_D^{20} = +84{,}92°$, $[\alpha]_D^{60} = +81{,}06°$. Auch die optische Aktivität der wss. Lsg. des Diamids und verschiedener Metallsalze wurde untersucht.

Vff. erörtern ferner gewisse Regelmäßigkeiten in den Beziehungen der Drehung von Mono- und Dialkyloxybernsteinsäureestern und der entsprechenden Säuren und Metallsalze, ebenso wie FRANKLAND's Ansichten (J. Chem. Soc. London **75.** 347; C. **99.** I. 723. 1121) bezüglich des wahrscheinlichen Grundes des Maximums der spezifischen Drehung bei den Äpfel- und Milchsäureestern. (Proceedings Chem. Soc. **17.** 157—58. 17/6. [15/6.].) FAHRENHORST.

T. Purdie u. W. Barbour, *Der Einfluß von Lösungsmitteln auf die optische Drehung von Dimethoxybernsteinsäure- und Weinsäureestern.* Um zu bestimmen, ob bei der Alkylierung von Weinsäureestern mit Silberoxyd und Alkyljodid eine Veränderung der Konfiguration eintritt, wurde Dimethoxybernsteinsäure durch Erhitzen mit HBr in Weinsäure zurückverwandelt und aus d-Dimethoxybernsteinsäure wieder d-Weinsäure erhalten.

Es wurden ferner die Drehungen von Dimethoxybernsteinsäuremethyl-, äthyl- u. propylester in W., Methylalkohol und Bzl. bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt und mit den Lsgg. der entsprechenden Weinsäureester verglichen. Im allgemeinen wird die Drehung der ersteren durch Lösungsmittel weniger beeinflußt als die der letzteren, und meist ist die Einw. entgegengesetzt gerichtet. Vff. weisen im Anschluß daran darauf hin, daß die Richtung der Einw. eines Lösungsmittels auf die Drehung der Glieder einer homologen Reihe oft mit aufsteigender Reihe umkehrt, und verbinden diese Erscheinung mit der entsprechenden umgekehrten Wirkung der Hinzufügung von CH_2 zu aufeinanderfolgenden Gliedern. Sie ziehen ferner aus Molekulargewichtsbestimmungen der Ester in W. und Bzl., besonders aus den mit Benzollsgg. der Weinsäureester erhaltenen Resultaten, den Schluß, daß die Anhäufung disymmetrischer Moleküle keine vorwiegende Bedeutung für den Einfluß von Lösungsmitteln auf die Drehung besitzt.

Vff. haben geprüft, ob ihre Beobachtungen die Theorie von PATTERSON (J. Chem. Soc. London **79.** 167. 477; C. **1901.** I. 562. 1000) über den Zusammenhang zwischen Drehung und molekularem Lösungsvolum bestätigten, aber keine beweiskräftigen Resultate erhalten. Den Grund hierfür sehen sie in einer wahrscheinlich häufigen Erscheinung, welche der in Frage stehenden Verwandtschaft entgegenwirkt. (Proceedings Chem. Soc. **17.** 158. 17/6. [15/6.].) FAHRENHORST.

W. Lossen u. A. Treibich, *Über die Addition von Brom zur Acetylendicarbonsäure.* Die Angaben von JOH. WISLICENUS bestätigend, fanden Vff., daß, je mehr W. vorhanden, um so mehr CO_2 entsteht, so daß also bei Anwendung einer Lsg. von 1 Tl. Acetylendicarbonsäure in 50 Teilen W. über die Hälfte des Broms zur CO_2-B. gemäß der Gleichung:

$$C_4H_2O_4 + 4H_2O + 5Br_2 = 4CO_2 + 10HBr$$

verbraucht wurde. Läfst man dagegen auf eine Lsg. von 1 Tl. Acetylendicarbonsäure in 1 Tl. W. Brom in der Weise eintreten, dafs dasselbe langsam gasförmig zur Lsg. tritt, so bildet sich ein Gemisch der SS. $C_4H_2O_4Br_2$, vornehmlich *Dibromfumarsäure*. Unter diesen Bedingungen findet demnach eine direkte Addition von Brom zur Acetylendicarbonsäure statt, während Brom und W. die Acetylendicarbonsäure oxydieren, und zwar um so mehr, je mehr W. vorhanden. Sekundär addiert sich dann der gebildete HBr zu einem anderen Teil der Acetylendicarbonsäure. (Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1900**. II. 1. Hälfte. Aachen. 92—93. [20/9.* 1900.].) ROTH.

Herrmann Itzig, *Über die Einwirkung von Molybdaten und Wolframaten auf die spezifische Drehung von weinsauren Salzen.* Bezüglich der Wirkung von *Molybdaten* und *Wolframaten* auf das *Drehungsvermögen* der freien *Weinsäure* haben ROSENHEIM und ITZIG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 707; C. **1900**. I. 802) gezeigt, dafs ein Maximum der Drehung dann eintritt, wenn auf ein zweiwertiges Weinsäureion zwei einwertige Alkaliionen in Lsg. vorhanden sind; dabei sind saure Salze von stärkerer Wirkung als neutrale.

In der vorliegenden Arbeit hat Vf. an *weinsauren Salzen*, u. zwar an Natriumbitartrat, Seignettesalz, Brechweinstein, Calciumtartrat die Wirkung von Natriummolybdat, Ammoniumparamolybdat, Natriumwolframat, Natriumparawolframat und saurem Ammoniummolybdat studiert und auch hier die maximale Steigerung der Drehung (die aber stets hinter der an den freien SS. beobachteten zurück blieb) in Übereinstimmung mit den früheren Beobachtungen dann gefunden, wenn zwei Alkaliionen auf ein Weinsäureion kommen. Die Drehungssteigerung erfolgte stets nach rechts und ist auch hier auf die B. komplexer Molybdän-, resp. Wolframtartrate zuzückzuführen; sie erreicht aber infolge gleichzeitiger B. neutraler Tartrate nicht die maximalen Werte der reinen Komplexsalze, welche nach Vf. auch bei Zusatz von löslicher Molybdänsäure auf Seignettesalz entstehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1372—80. 22/4. [8/6.] Akad. Münster.) RUFF.

Otto Ruff, *Über die Oxydation der l-Arabonsäure und l-Xylonsäure.* Vf. hat die *l-Arabonsäure* und *l-Xylonsäure* nach seinem Verf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 550; C. **99**. I. 827) zu den entsprechenden *Tetrosen* abgebaut — erstere gemeinschaftlich mit **Adolf Meusser** zur *l-Erythrose* und *l-Erythronsäure*, welche mit den entsprechenden Derivaten der d-Reihe zu racemischen Verbb. vereint wurden, letztere gemeinschaftlich mit **Hugo Kohn** zu der noch nicht bekannten *l-Threose*. Der Abbau lieferte aber bei diesen SS. erheblich ungünstigere Ausbeuten an Zuckern, als bei den SS. mit sechs Kohlenstoffatomen.

l-Erythrosebenzylphenylhydrazon, $C_{17}H_{20}N_2O_3$. Darst. durch Oxydation von l-arabonsaurem Calcium und Überführung des gebildeten Zuckers in das Hydrazon, wie beim d-Erythrosebenzylphenylhydrazon (l. c.) F. 105°. Weifse Nadeln $[\alpha]_D^{20} = +32,8°$. — *d-* u. *l-Erythrosebenzylphenylhydrazon* wurde in gleicher Weise aus d- u. l-arabonsaurem Calcium gewonnen, stellt aber lediglich ein Gemenge der beiden aktiven Hydrazone mit dem F. 83° dar; denn die beiden Komponenten lassen sich jede für sich aus der alkoh. Lsg. herauskrystallisieren. — *l-Erythrose*. Darst. durch Spaltung des Hydrazons mit Formaldehyd; Sirup; $[\alpha]_D^{20} = +21,5°$; WOHL fand (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3666; C. **1900**. I. 329) $[\alpha]_D^{20} = +32,7°$. Die geringere Drehung ist wahrscheinlich auf die Ggw. geringer Mengen Formaldehyd zurückzuführen. — *d-l-Erythrose*. Sirup. — *l-Erythroseosazon*. Nadeln. F. 164°. — *d-l-Erythroseosazon*. F. 164°, wl. in W., l. in Ä. u. h. Bzl., ll. in A. u. Eg. Die Osazone können nicht zur Charakterisierung der Tetrosen herangezogen werden. — *l-Erythronsäure*. Durch Oxydation des Zuckers mit Brom und Isolierung der S. durch ihr Brucinsalz; dreht rechts. — *Brucinsalz*, $C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot C_4H_8O_5$. Prismen, zers. bei

212°, ll. in W. und verd. A., wl. in absol. A., unl. in Chlf., Ä. $[\alpha]_D^{20} = -29,6°$ (Brucinsalz der Erythronsäure, $[\alpha]_D^{20} = -23°$). — *l-Erythronsäurelakton*, $C_4H_6O_4$. Aus dem Brucinsalz. Prismen, F. 104°, $[\alpha]_D^{20} = +71,7°$ (konstant). — *l-Erythronsäurephenylhydrazid*, $C_{10}H_{14}O_4N_2$. Farblose Blättchen, F. 127° aus Essigäther. — *d-l-Erythronsäurelakton*, $C_4H_6O_4$. Prismen aus Essigäther. F. 89—90°.

Abbau der l-Xylose. Die verwendete Xylonsäure war durch direkte Oxydation der aus Weizenstroh gewonnenen Zuckerlösung mit Brom hergestellt und wurde in Form ihres Calciumsalzes verarbeitet. — Die *l-Threose*, $COH\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CH_2OH$, wurde als Benzylphenylhydrazon isoliert und daraus durch Spaltung mit Formaldehyd gewonnen. Sirup. — *l-Threosebenzylphenylhydrazon*, $C_{17}H_{20}N_2O_3$. Nadeln aus Bzl., F. 194,5°. — *Osazon.* B. in der Kälte, F. 162°, identisch mit d-Erythroseosazon. — Die Reduktion der l-Threose führte zum *l-Erythrit*, und bestätigt Vf. die Richtigkeit der Angaben MAQUENNE's (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1402; C. **1900**. II. 32) hinsichtlich der diesbezüglichen Verbb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1362—72. 22/3. [8/6.] I. Berlin. Univ.-Lab.) RUFF.

G. D. Lander, *Die Darstellung aliphatischer Iminoäther aus Amiden.* (J. Chem. Soc. London **79**. 701—4. 3/6. Nottingham. University College. — C. **1901**. I. 1040.) FAHRENHORST.

L. Balbiano, *Über ein neues Glykokollanhydrid.* Durch Erhitzen von Glykokoll mit Glycerin im Rohr auf 150—170° haben BALBIANO u. TRASCIATTI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2323; C. **1900**. II. 893) eine hornähnliche Substanz erhalten, der sie die Formel $C_{32}H_{54}O_{18}N_{16}$ zusprachen. Neuere Analysen, speziell die N-Bestimmung nach KJELDAHL, liefsen jedoch erkennen, dafs hier ein *Glykokollanhydrid*, $(C_2H_3ON)_x$, vorliegt. Durch achtstündiges Erhitzen mit W. auf 160—170°, bezw. kurzes Erhitzen mit Salzsäure oder 38%ig. Schwefelsäure auf 100—110° liefert die Verb. Glykokoll, $NH_2\cdot CH_2\cdot COOH$, jedoch keine Glykolsäure, $HO\cdot CH_2\cdot COOH$. — In dem wss. Filtrat von dem Anhydrid $(C_2H_3ON)_x$ fand sich das *Glykokollanhydrid von* CURTIUS u. GOEBEL (J. pr. Chem. [2] **37**. 173; C. **88**. 516), welches nach CURTIUS u. SCHULZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 3041; C. **90**. II. 905) die Formel $(C_2H_3ON)_2 = CH_2<\substack{CO—NH\\NH—CO}>CH_2$ besitzt. Glänzende, trikline Platten; bräunt sich bei 245°, verkohlt bei 280—285°, ohne zu schm.; swl. in k. W., sd. A.; die wss. Lsg. liefert durch Kochen mit Kupferhydroxyd kein Glykokollkupfer; wird von h. Salzsäure zu Glykokoll aufgespalten. — Pt-Salz, $C_4H_6O_2N_2\cdot H_2PtCl_6 + 3H_2O$. Orangegelbe, derbe, prismatische Krystalle; zers. sich bei 135—138°; l. in W., weniger l. in A. — Zum *Nachweis von Glykolsäure neben Glykokoll* löst man das Gemisch in Salzsäure, dampft ein, trocknet den Rückstand bei 100° und behandelt mit A. + Ä.; in Lsg. geht hierbei nur die Glykolsäure, welche als Ca-Salz charakterisiert wird. Aus 5 g Glykokoll + 0,5 g Glykolsäure wurden auf diesem Wege 0,267 g der S. wiedergewonnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1501—4. 8/6. [4/5.] Chem.-pharmazeut. Inst. d. Univ. Rom.) STELZNER.

C. Ulpiani, *Optische Aktivität des Lecithins. II. Mitteilung.* (Vgl. S. 30). Die Chlorkadmium-Lecithinverb. enthielt im Mittel 50,15% C, 8,28% H, 1,37% N, 3,09% P, 8,89% Cl und 13,92% Cd, ist danach völlig identisch mit dem Präparat von STRECKER und entspricht anscheinend einer Verb. von 3 Mol. Lecithin + 4 Mol. $CdCl_2$. Ob allerdings in dieser Chlorkadmium-Lecithinverb. ein Lecithin vorliegt, das im Molekül einen Stearin- und einen Ölsäurerest enthält, oder ob diese Verb. nur ein Gemisch von Dioleo- und Distearolecithinen ist, liefs sich nicht entscheiden. Doch wäre jedenfalls auch für ein Oleostearolecithin die früher (l. c.) behauptete a.

Formel beizubehalten, da zwar auch ein Oleostearolecithin der s. Formel [CH_2O. Ölsäurerest]. C(H)(O·Phosphorsäurerest-Cholin)·[CH_2O·Stearinsäurerest] einen a. Kohlenstoff enthält, aber kaum bei der geringen Gewichtsdifferenz der Öl- und Stearinsäurereste eine so ausgeprägte Rechtsdrehung zeigen könnte. Im Laufe der Unters. hofft Vf. den Beweis zu erbringen, daſs die Chlorkadmiumlecithinverb. ein Gemisch verschiedener Lecithine ist, die in ihrem Moleküle 2 Radikale gleicher Fettsäuren enthalten. Zunächst berichtet Vf. im Anschluſs an die Verss. von Bergell (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2584; C. **1900**. II. 891), daſs, auch bei k. Extraktion des Eigelbs mit A., man beim Lösen der Lecithin-Chlorkadmiumverb. mit Ä. im Ätherrückstand ein Lecithin erhält, das fast nur Ölsäure enthält, während man durch Behandlung mit A. und mit CS_2 anscheinend weitere, in ihrer Zus. verschiedene Lecithine gewinnt. Mit dieser Auffassung, daſs es sich um Gemische verschiedener Lecithine handelt, steht im Einklang, daſs die Chlorkadmiumlecithinverb. nur in einem Gemisch von A. + CS_2 klar gel. werden kann. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10**. I. 421—25. 19/5.) Roth.

Zd. H. Skraup u. R. Kremann, *Über Acetochlorglucose, -galaktose und -milchzucker.* Vff. haben die Unterss. v. Arlt's über die Acetochlorglucose (Monatshefte f. Chemie **22**. 144; C. **1901**. I. 1041) fortgesetzt und auf Galaktose u. Milchzucker ausgedehnt.

Acetochlorglucose. Bei Einw. von PCl_5 und $AlCl_3$ auf die Chloroformlsg. der α-Pentacetylglucose (F. 131°) entsteht eine *Acetochlorglucose* (F. 74°, dreht in $CHCl_3$-Lsg. nach rechts), die jedenfalls mit der von v. Arlt aus der γ-Pentacetylglucose (F. 112°) auf gleiche Weise dargestellten Acetochlorglucose identisch ist. Bei der Reduktion der Acetochlorglucose mit Zn und Eisessig erhielt v. Arlt das α-Pentacetat, und dieser Autor nimmt deshalb an, daſs durch Einw. von Zinkacetat das Chloratom durch die Acetoxylgruppe ersetzt wird. Vff. fanden, daſs durch Kochen der Acetochlorglucose mit Silberacetat und Eisessig und sogar mit Eisessig allein dasselbe α-Pentacetat gebildet wird. Im letzteren Falle entweicht HCl gasförmig. Verss., aus der Acetochlorglucose durch Einw. von $AgNO_3$ eine Acetonitroglucose darzustellen, führten nicht zu dem gewünschten Resultate.

Acetochlorgalaktose. Läſst man auf die Lsg. von 10 g Galaktosepentacetat, F. 142°, (dargestellt nach Königs und Erwig, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 2207) in 20 g $CHCl_3$ 6,25 g PCl_5 und 2,5 g $AlCl_3$ einwirken, so entsteht *Acetochlorgalaktose.* Weiſse Nadeln (aus Ä.). F. 82°. Ll. in Ä., Chlf., A., Bzl. $[\alpha]_D = +212{,}25$ in Chlf. c = 1, t = 20. Durch Behandlung mit Silberacetat in eisessigsaurer Lsg. wird mit dem Ausgangsmaterial identisches Galaktosepentacetat zurückgebildet, Pentacetylgalaktose (F. 142°) verhält sich also bei diesen Rkk. analog der α-Pentacetylglucose. Vff. empfehlen deshalb, erstere auch als α-Verb. zu bezeichnen. Die nach E. Fischer und Armstrong (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1901**. VII. 123; C. **1901**. I. 680) durch Einw. von Acetylchlorid auf Galaktose dargestellte sirupöse Acetochlorgalaktose konnte durch Impfen mit der beschriebenen Verb. nicht zum Krystallisieren gebracht werden.

Aus den Produkten der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetochlorglucose und auf Acetochlorgalaktose konnte nur Acetylphenylhydrazin (F. 128°) isoliert werden.

Über Acetochlormilchzucker soll später von **Bodart** berichtet werden. Derselbe entsteht beim Einleiten von HCl-Gas in eine Suspension von getrocknetem Milchzucker in gekühltem Essigsäureanhydrid. Feine Nadeln, die unscharf schmelzen und in den meisten organischen Lösungsmitteln sll. sind. Scheint sich gegen Silberacetat und gegen Phenylhydrazin analog den beschriebenen Acetochlorverbindungen zu verhalten.

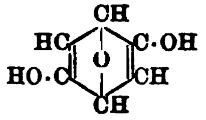
Acetochlorsaccharose konnte nicht krystallisiert erhalten werden. (Monatshefte f. Chemie **22**. 375—84. 31/5. [21/3.*] Graz. Univ.-Lab.) ALEXANDER.

L. Maquenne u. **E. Roux**, *Über eine sich von der Glucose ableitende, neue Base, das Glucamin.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 586—91. — C. **1901**. I. 1196.) DÜSTERBEHN.

H. Euler, *Zur Frage der Inversion des Rohzuckers.* Mit Bezug auf die Einwände von v. LIPPMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3560; C. **1901**. I. 310) weist der Vf. zunächst auf seine inzwischen erschienene, die fraglichen Punkte behandelnde Abhandlung (Z. physik. Ch. **36**. 405; C. **1901**. I. 870) hin. Die Frage nach den Dissociationsprodd. z. B. des Rohrzuckers ist dahin zu beantworten, dafs es nach HELMHOLTZ keine absoluten Nichtleiter giebt. Bei schlechten Leitern, wie W., versagt die Methode der Leitfähigkeitsmessung zur Bestimmung der Dissociation. So liegen schon Beweise vor für die Wasserstoffdissociation von Rohrzucker, Dextrose u. Lävulose. Auch der Einwand, dafs die Ionen des Rohrzuckers zwei organische Stoffe seien, ist nach den von BREDIG (Z. f. Elektrochemie **6**. 33; C. **99**. II. 355) beobachteten verschiedenartigen Dissociationsverhältnissen eines und desselben Stoffes zu widerlegen.

Im übrigen geht der Vf. noch auf die Frage ein, wie die katalytische Wirkung des Wasserstoffions auf Grund seiner Vorstellungen zu erklären ist, und auf den Einflufs von Temperatur und Druck, woraus sich ergiebt, dafs sich das Gleichgewicht zwischen Rohrzucker + W. = Dextrose + Lävulose mit steigender Temperatur zu Gunsten der ersteren, mit steigendem Druck zu Gunsten der letzteren verschiebt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1568—72. 8/6. [Mai] Stockholms Högskola.) BÖTTGER.

W. Feuerstein, *Über das Vorkommen des Maltols in den Nadeln der Weifstanne (Abies alba Mill.).* Beim Rösten des Malzes bildet sich eine $C_6H_6O_3$ zusammengesetzte Verb., welcher BRAND (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 806) den Namen „*Maltol*“ u. (vermutungsweise) die nebenstehende Strukturformel beigelegt hat; letztere dürfte nach KILIANI u. BAZLEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 3115) jedoch nicht zutreffend sein. — Der Vf. beobachtete, dafs das Maltol bis zu 0,5°/₀ in den Nadeln der überall verbreiteten Weifstanne vorkommt. Er trocknete im April u. Mai gesammelte Tannennadeln bei 30—40°, pulverte sie möglichst fein und übergofs das Pulver mit der 4—5-fachen Menge W. Nach 24-stündigem Stehen wurde koliert, der Filterrückstand ausgeprefst, das rotbraune Filtrat 3—4 Male mit Chlf. ausgeschüttelt u. der Rückstand der Chlf.-Lsg. wiederholt aus wenig absol. A. unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Kompakte, anscheinend prismatische Krystalle aus absol. A., seidenglänzende Nadeln aus verd. A., F. 159°; riecht angenehm karamelartig; Jod u. Natronlauge scheiden momentan Jodoform ab; mit $FeCl_3$ entsteht eine rotviolette, auf Zusatz von A. nicht verschwindende Färbung; die alkal. Lsg. bräunt sich rasch. — Mit Benzoylchlorid in Pyridin bildet sich eine *Monobenzoylverbindung*, $C_{13}H_{10}O_4$; Nadeln aus verd. A.; F. 114—115°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1804—6. 22/6. [1/6.] Chemieschule. Mülhausen i. E.) STELZNER.



Rudolf Hefelmann, *Über den Pentosangehalt des Gummi arabicum.* Die Abhandlung von FROMM (Z. anal. Ch. **40**. 143; C. **1901**. I. 1248) veranlafst den Vf. zur Mitteilung der Ergebnisse, welche er vor 3 Jahren bei Bestimmung des Pentosangehaltes von 25 wichtigeren Handelssorten des Gummi arabicums erhalten hat. Das durch Dest. mit HCl entwickelte, mit Phloroglucin gefällte Furfurol wurde nach dem Vorschlage von TOLLENS (Z. f. angew. Ch. **1896**. 195; C. **96**. I. 1032) durch Multiplikation mit 1,84 auf Pentosan, „im allgemeinen“ berechnet, da durch die

mögliche Ggw. von Methylpentosanen die Umrechnung auf Araban nicht mehr angängig erscheint. Der Pentosangehalt der Gummen ging von 20,65 % beim Australgummi bis 51,21 % beim argentinischen Gummi. Die Bestimmung des Pentosangehaltes liefert daher keinen Anhaltepunkt für etwaige Verfälschung der Gummen durch Kirschgummi. Auch war eine Beziehung zwischen Pentosangehalt und Handelswert der Gummen nicht feststellbar. In Übereinstimmung mit FROMM hält Vf. das Viskosimeter für das wichtigste praktische Prüfungsmittel, um schnell ein Urteil über die Klebfähigkeit eines Gummis zu erhalten. (Z. öffent. Ch. 7. 195—98. 15/6. [29/5.] Öffentliches chemisches Laboratorium von Dr. HEFELMANN-Dresden-A.) WOY.

C. O'Sullivan, *Tragantgummi.* Vf. beschreibt die von ihm isolierten Bestandteile des Gummis.

Cellulose. Der in h. W. u. in k. verd. S. oder Alkali unl. Celluloserückstand lieferte beim Kochen mit verd. H_2SO_4 Arabinose u. einen Rückstand von Cellulosenatur, welcher sich bei Behandlung mit Ammoniak und Brom völlig löste.

Löslicher Gummi. Es wurden eine Anzahl Gummisäuren von der Natur der Geddahsäuren dargestellt, welche eine fast ebenso starke Linksdrehung zeigten, wie Geddahsäuren Rechtsdrehung, und sich als *Polyarabinantrigalaktangeddahsäuren* erwiesen. Die wichtigste besitzt die Zus. $11C_{10}H_{16}O_8 \cdot 3C_{12}H_{20}O_{10} \cdot C_{23}H_{38}O_{22} \cdot H_2O$ und $[\alpha]_D = -88°$. Sie liefert ein Ba-Salz u. giebt bei der Spaltung Arabinose.

Stärkekörner und eine stickstoffhaltige Substanz wurden ebenfalls isoliert. Letztere, welche nicht rein erhalten wurde, gleicht dem bei der Unters. des Geddahgummis beschriebenen stickstoffhaltigen Körper, liefert aber nicht die gleiche Proteïnrk.

Bassorin. Das *Bassorin* wurde nicht ganz rein erhalten, erwies sich aber als eine S., welche $[\alpha]_D = +98°$ zeigte und ein Ba-Salz lieferte. Durch Einw. von überschüssigem Alkali zerfällt es unter B. von zwei SS., der α- und β-Tragantanxylanbassorinsäure, deren Darst. u. Reinigung beschrieben wird.

α-Tragantanxylanbassorinsäure, $C_{24}H_{34}O_{20} + H_2O$, besitzt $[\alpha]_D = +138,6$ bis $138,2°$ u. ist l. in k. W. Ca-Salz ist am leichtesten, das Ba-Salz, $BaO \cdot C_{24}H_{34}O_{20}$, schwerer, das Ag-Salz am wenigsten l. Letzteres konnte infolge leichter Zers. nicht rein erhalten werden. Digeriert man die S. 20 Minuten lang mit 5%iger H_2SO_4 bei 98°, so liefert sie eine linksdrehende Pentose, die *Tragantose*, ($[\alpha]_D$ = ca. $-30°$), und *Xylanbassorinsäure* nach der Gleichung:

$$C_{24}H_{38}O_{21} + H_2O = C_5H_{10}O_5 + C_{19}H_{28}O_{17}.$$

Xylanbassorinsäure ist unl. in W. $[\alpha]_D = +200°$. Ihre Alkalisalze sind ll., die Salze der alkal. Erden u. der meisten Schwermetalle unl. Ba-Salz, $BaO \cdot C_{19}H_{26}O_{16}$. Bei der Spaltung mit 5%iger H_2SO_4 entsteht *Xylose* und *Bassorinsäure*, $C_{14}H_{20}O_{13}$:

$$C_{19}H_{28}O_{17} + H_2O = C_5H_{10}O_5 + C_{14}H_{20}O_{13}.$$

Bassorinsäure ist unl. in k. W., $[\alpha]_D$ in alkal. Lsg. $= +255°$. Ba-Salz, $BaO \cdot C_{14}H_{18}O_{12}$.

β-Tragantanxylanbassorinsäure bleibt beim Lösen der α-Säure in k. W. als krümelige M. zurück, $[\alpha]_D = +163-164°$. Bei der Spaltung mit H_2SO_4 liefert sie dieselben Prodd. wie die α-Säure. Ihr Ca- und Ba-Salz, sowie die Salze mit Schwermetallen sind swl.

Vf. wird demnächst eine vollständigere Unters. des Bassorins und seiner Spaltungsprodukte veröffentlichen. (Proceedings Chem. Soc. **17.** 156—57. 17/6. [15/6.].) FAHRENHORST.

R. W. Bauer, *Das Pektin aus Apfelsinenschalen-Essigsäure-Inversion.* Vf. berichtet über verschiedene Verss., getrocknete Apfelsinenschalen mittels 50%ig. Essigsäure und W. zu invertieren. Nach erfolgter Inversion fällte A. im Filtrat ein

braunes voluminöses *Pektin*, ähnlich dem Pflaumenpektin, das etwa 6 % der Trockensubstanz ausmachte. Dieses Pektin, zu einer braunen M. von Traganthhärte eintrocknend, verlor den Essigsäuregeruch erst nach 8 Monate langem Stehen im Exsikkator über H_2SO_4. — Mit SO_2-Inversion liefs sich aus Apfelsinenschalen auch das Osazon eines rechtsdrehenden *Zuckers*, F. 194—204°, gewinnen; auch andere Zuckerarten, wie *Dextrose*, *l-Xylose*, *Galaktose*, scheinen bei der Inversion aus Apfelsinenschalen zu entstehen. (Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1900**. II. 1. Hälfte. 99—100. Aachen. [18/9.* 1900.].) Roth.

L. **Hugounenq**, *Über die Herstellung des Harnstoffes durch Oxydation von Eiweifs mittels Ammoniumpersulfat.* Im Verlauf seiner Unterss. über die oxydierenden Wirkungen des Ammoniumpersulfats (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 91; C. **1901**. I. 404) prüfte Vf. das Verhalten dieses Salzes zu Eiereiweifs. Letzteres wurde in W. gel., das etwas NH_3 enthielt, u. bei 90° mit kleinen Anteilen des Salzes nach u. nach behandelt. Aus der Lsg. erhält man, nach Beseitigung des gebildeten $(NH_4)_2SO_4$, mittels A.-Ä. Harnstoff. Aus 100 g Eiweifs erzielt man je nach den eingehaltenen Versuchsbedingungen im Mittel 5 g Harnstoff.

Die B. von Harnstoff durch Oxydation von Eiweifs mittels $KMnO_4$ ist bereits von Hofmeister ausgeführt worden, u. so kann man es als Thatsache ansehen, dafs der Harnstoff ein Oxydationsprod. der Eiweifskörper ist, und dafs sein V. im Harn wohl zum Teil auch auf diese Ursache zurückgeführt werden kann. (J. Pharm. Chim. [6] **13**. 560—62. 15/6.) Proskauer.

Hugo Schiff, *Methylenmalonamid und Methylenbiuret.* Die Asparagine u. ihre Methylderivate verlieren, wie Vf. früher nachwies (Liebig's Ann. **310**. 25; C. **1900**. I. 172), bei Einführung von Methylen in allen Fällen die Fähigkeit, die Biuretrk. zu geben. Will man nun die bei den Methylenasparaginen gemachten Erfahrungen auf die durch geringe Mengen von Formaldehyd entstehende, noch die Biuretreaktion zeigende Modifikation des gel. Albumins anwenden, so mufs man annehmen, dafs entweder Methylen in NH_2-Gruppen eintritt, und dann sind diese Gruppen nicht diejenigen, welchen das Albumin die Biuretrk. verdankt, oder dafs der Formaldehyd mit den bei der Biuretrk. nicht beteiligten NH_2-Gruppen reagiert, dafs er zugleich aber auch in anderer Weise substituierend, wenn nicht nur in letzterer Form allein, wirkt. Beispiele dieser letzteren Art der Einw. finden sich bei zwei für die Biuretrk. typischen Verbb., dem Malonamid und Biuret.

Methylenmalonamid, $[CH_2(CO\cdot NH_2)_2 + 3CH_2O - H_2O] = CH_2(O\cdot CH_2)_2 : C(CONH_2)_2$ (?). B. beim Eindunsten eine Lsg. von Malonamid in w. Formaldehydlsg.; farblose, hygroskopische, geruch- und geschmacklose, glasartige M., die mit W. befeuchtet aufquillt und sich dann unter Zurücklassung von etwas Trioxymethylen löst. Erweicht beim Erwärmen allmählich und zers. sich erst bei hoher Temperatur; entwickelt mit HOK auch in der Kälte NH_3. Versetzt man die wss. Lösung des Methylenmalonamids mit neutralem Merkurinitrat, so fallen je nach Verd. oder Ggw. von Alkalinitrat weifse Merkuride, $(C_6H_8O_4N_2)_2Hg$, $C_6H_6O_4N_2Hg$ u. $(C_6H_7O_4N_2)_2Hg_3$, aus, von denen letzteres am leichtesten ungemischt zu erhalten ist.

Methylenbiuret, $2C_2H_5O_2N_3 + 3CH_2O - H_2O = (NH_2CO)_2N\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot N(CONH_2)_2$ (?). Beim Eindunsten einer Lsg. von Biuret in 40 %ig. Formaldehyd bleibt eine farblose, terpentinartige M. zurück, die weder bei längerem Stehen, noch nach Behandlung mit A. fest zu erhalten ist. Aus einer auf etwa 50° erwärmten, übersättigten alkoh. Lsg. von Biuret fällt Formaldehyd eine weifse, kompakte M., die nach der Reinigung durch Lösen in A. beim Trocknen im Vakuum ebenfalls honigartig wird. Das Methylenbiuret giebt noch intensive Biuretrk.; mit Merkurinitrat bilden sich je nach Verd. oder Ggw. freier Säuren verschiedene Merkuride,

$(C_7H_{11}O_6N_4)Hg_2$, $C_7H_8O_6N_4Hg_3$ und $C_7H_{10}O_6N_4Hg_4$, die sich zum Unterschiede von den Merkuriden des Methylenmalonamids schon in lauw. W. grau färben und bei Ggw. sehr geringer Mengen Alkali leicht metallisches Hg abscheiden.

In einem Anhange: Zur Bestimmung des Quecksilbers in seinen stickstoffhaltigen organischen Verbindungen, teilt Vf. mit, daſs bei der Ermittelung des Hg-Gehaltes der beschriebenen Merkuride keine der bekannten Methoden richtige Werte geliefert hätte, wenn nicht vorher die organische Substanz so vollständig zerstört wurde, daſs die Lsg. frei von N-Verbb. war; erreicht wurde das durch Eindampfen mit Königswasser event. unter Zugabe einiger Körnchen $KClO_3$. (LIEBIG's Ann. **316**. 242—49. 22/5.) HELLE.

Henry L. Wheeler, *Über Thiocarbamidamidine: eine Berichtigung.* Vf. hat gemeinschaftlich mit **Sanders** (Journ. Americ. Soc. Chem. **22**. 365; C. **1900**. II. 530) seiner Zeit mitgeteilt, daſs die von ihm dargestellten *Acylthiocarbamidimidoester*, z. B. $C_6H_5C{<}^{NCSNHC_6H_5}_{OC_4H_9}$, mit Anilin die entsprechenden *Amidine*, also z. B. $C_6H_5C{<}^{NCSNHC_6H_5}_{NHC_6H_5}$, bilden. Da die analytischen Daten aber besser auf die entsprechenden *Thiocarbamidderivate* passen und sich beim Vergleich mit diesen, welche synthetisch dargestellt wurden, identisch erwiesen, so sind folgende Namensänderungen in der früheren Arbeit nötig:

Benzenylphenylthiocarbamid-p-anisylamidin in *Phenyl-p-anisylthiocarbamid.* — *Benzenylphenylthiocarbamidphenylamidin* in *Diphenylthiocarbamid.* — *Benzenylphenylthiocarbamid-β-naphtylamidin* in *Phenyl-β-naphtylthiocarbamid.* — *Benzenylbenzoylthiocarbamidphenylamidin* in *Benzoylphenylthiocarbamid.* — *Benzenylbenzoylthiocarbamid-o-tolylamidin* in *Benzoyl-o-tolylthiocarbamid.*

Die wirklichen *Thiocarbamidamidine* sind von diesen Verbb. wesentlich verschieden. Vf. erhielt sie aus Benzenylphenylamidin mit Phenylsenföl, resp. Phenylisocyanat. — *Benzenylphenylcarbamidphenylamidin*, $C_6H_5C(NHC_6H_5) = NCONHC_6H_5$. Nadeln. F. 179—180°, wl. in A., l. in Bzl. — *Benzenylphenylthiocarbamidphenylamidin*, $C_6H_5C(NHC_6H_5) = NCSNHC_6H_5$. Nadeln oder Prismen. F. 138°, aus Bzl. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 223—27. 9/2. [April.] Yale University. New-Haven Con.) RUFF.

W. N. Hartley, J. J. Dobbie und **A. Lauder**, *Die Absorptionsspektra von Cyanverbindungen.* Vff. beschreiben die Resultate ihrer Unterss. der Absorptionsspektra von Cyanursäure, Melanin und ihren Estern.

Cyanursäure und ihr Methylester werden als Ringverbindungen betrachtet, in welchen die abwechselnden Kohlenstoff- und Stickstoffatome der geschlossenen Kette abwechselnd doppelt u. einfach gebunden sind, während der Ring des Isocyanursäuremethylesters drei Ketogruppen und einfache Bindungen enthält. Da nun Pyridin, Dimethylpyrazin und andere Substanzen, welche, wie die Cyanursäure, Ringe mit abwechselnd doppelter u. einfacher Bindung besitzen, starke Absorptionsbänder liefern, so war dasselbe auch von der Cyanursäure und ihren Estern zu erwarten. Ebenso sollten sich die Ester der Isocyanursäure verhalten wie Piperidin und andere Substanzen mit einem Ring aus einfach gebundenen Kohlenstoff- u. Stickstoffatomen.

Vff. fanden nun, daſs die geprüften Cyanverbb. keine Absorptionsbänder zeigten. Es erscheint daher zweifelhaft, ob man der Cyanursäure eine der des Pyridins und Dimethylhydrazins so ähnliche Konstitution zuschreiben darf.

Die Unterss. zeigen, daſs Cyanursäure und Methylcyanurat analog konstituiert sind, und daſs die Beziehungen zwischen Melamin und Triäthylmelamin durch die gebräuchlichen Formeln richtig dargestellt werden. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 125—26. 3/6. [31/5.].) FAHRENHORST.

Arthur Rosenheim und **Robert Cohn**, *Über Metalldoppelrhodanide und die Eisenrhodanreaktion.* (Kurzes Referat nach Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1111; C. **1900**. I. 1124.) Nachzutragen sind an neu dargestellten u. analysierten Verbb. *Quecksilbertrirhodanide:* $NH_4Hg(SCN)_3$, Nädelchen, wl. in W. — *Quecksilbertetrarhodanide:* $K_2Hg(SCN)_4$, Nadeln, ll. in W., l. in A.; $Na_2Hg(SCN)_4$, hygroskopisch; $CuHg(SCN)_4$, durch doppelte Umsetzung aus den vorigen, gelbgrüner Nd. oder grüne Täfelchen, fast unl. in k. W. u. A.

Dafs diese Tri- u. Tetrarhodanide Salze der komplexen Anionen $Hg(SCN)_3$· u. $Hg(SCN)_4$: sind, haben die Vff. durch Überführungsbestimmungen nach Nernst bewiesen — alles Quecksilber wandert als Anion zusammen mit den Rhodanionen. *Kobaltdoppelrhodanide:* $Ag_2Co(SCN)_4$, kleine, dunkelblaue Nadeln, fast immer durch Silberrhodanid verunreinigt, fast unl. in W. u. A., durch Kochen mit W. zers. in Rhodansilber u. Kobaltrhodanid. — Verss., Doppelrhodanide des dreiwertigen Kobalts darzustellen, verliefen ergebnislos. *Chromdoppelrhodanide:* Doppelverbb. anderer Zus. als $R_3{}^ICr(SCN)_6 + xH_2O$ konnten nicht erhalten werden. *Eisendoppelrhodanide:* Nach Krüss u. Moraht (Liebig's Ann. **260**. 202; C. **90**. II. 989) sollten zwei verschiedene Reihen von Eisendoppelrhodaniden existieren, deren Zus. durch die Formeln $R_9{}^IFe(SCN)_{12}$ + aq u. $R_3Fe(SCN)_6$ wiedergegeben wird. Vff. haben diese Angaben nachgeprüft u. festgestellt, dafs die als *Dodekarhodanide* gekennzeichneten Ferridoppelrhodanide *Ferrihexarhodanide* der Zus. $R_3Fe(SCN)_6$ sind — entsprechend den schon bekannten Chromdoppelrhodaniden u. den in der vorläufigen Mitteilung beschriebenen Aluminiumdoppelrhodaniden. Sie sind Salze eines in alkoh. Lsg. beständigen violetten Kations $Fe(SCN)_6{}^{III}$, das in wss. Lsg. in rotes Eisenrhodanid, $Fe(SCN)_3$, u. Rhodan gespalten wird. Die von Krüss u. Moraht als *Ferrihexarhodanide* angesprochenen Verbb. sind *Ferrohexarhodanide* der Zus. $R_4Fe(SCN)_6$. Die Ferri- u. Ferrohexarhodanide entsprechen also in ihrer Zus. den Blutlaugensalzen.

Das Natriumdodekarhodanit, $Na_9Fe(SCN)_{12}\cdot 4H_2O$, von Krüss u. Moraht besitzt nach den Vff. stets die Zus. $Na_3Fe(SCN)_6\cdot 12H_2O$, dunkle Krystalle mit intensiv grünem Reflex, l. in absolutem A. mit violetter Farbe, in W. mit tief blutroter Farbe unter teilweiser Zers. — Kaliumsalz, $K_3Fe(SCN)_6 + 4H_2O$. — Ammoniumsalz, $(NH_4)_3Fe(SCN)_6\cdot 4H_2O$.

Das Natriumferrihexarhodanit von Krüss u. Moraht liefs sich nach deren Vorschrift nicht erhalten, wohl aber aus Rhodanwasserstoffsäure, Ferrocarbonat und Rhodannatrium; seine Zus. ist aber diejenige eines *Ferrohexarhodanits*, $Na_4Fe(SCN)_6\cdot 12H_2O$. — *Kaliumsalz*, $K_4Fe(SCN)_6\cdot 4H_2O$, hellrot, äufserst hygroskopisch, wie das *Ammoniumsalz*.

Die *Eisenrhodanreaktion* beruht, der Annahme Manganini's entsprechend (Z. physik. Ch. **8**. 4; C. **91**. II. 613), auf der Entstehung von Eisenrhodanid, $Fe(SCN)_3$. Diese Verb. wird in neutraler Lsg. hydrolytisch in kolloidales Eisenhydrat u. Rhodanwasserstoffsäure gespalten u. dabei entfärbt, so dafs für die Ausführung der Eisenrhodanreaktion die Anwendung schwach saurer Lsgg. geboten ist. (Z. anorg. Ch. **27**. 280—304. 21/5. [20/3.] Wissensch. chem. Lab. Berlin.) Ruff.

A. Goldberg, *Zur Kenntnis des Schwefelcyans, des sogen. Pseudoschwefelcyans und des aus Rhodansalzen erhaltenen gelben Farbstoffs.* (Vorläufige Mitteilung s. J. pr. Chem. [2] **63**. 41; C. **1901**. I. 563.) Vf. giebt einen historischen Überblick über die Prodd., die aus Lsgg. von Rhodansalzen durch Halogene und andere Oxydationsmittel gewonnen worden sind. Das Ergebnis ist: Ein eigentliches *Schwefelcyan*, $(CNS)_x$, ist bisher nicht in reinem Zustande erhalten worden. Das auf nassem Wege gewonnene „*Pseudoschwefelcyan*“ wechselt je nach der Darst. in seiner Zus.; es enthält immer Wasserstoff u. nach den meisten Analysen auch Sauerstoff. Über die Einheitlichkeit dieser Prod. geben die Meinungen auseinander. Aus seiner alkal.

Lsg. fällen Mineralsäuren einen schleimigen, beim Eintrocknen ein gelbes Pulver liefernden Nd. Sd. W. spaltet Spuren H_2S ab, sd. Kalilaugen Schwefel. Beim Kochen mit Kaliumsulfhydrat entsteht dithiomelanurensaures Kalium. Durch Salzsäure u. durch Ammoniak unter Druck erhält man Schwefel, H_2S, Cyanursäure u. Derivate derselben. Die Alkalischmelze liefert Rhodankalium u. Kaliumcyanat; durch PCl_5 entstehen Chlorcyan, Chlorschwefel, Phosphorsulfochlorid u. Phosphortrichlorid. Die Farbstoffeigenschaften des Pseudoschwefelcyans hat schon LIEBIG erkannt; das Färbevermögen der alkal. Lsg. für vegetabilische Fasern wurde bereits 1849 beobachtet. Ein daraus als Kaliumsalz isolierter *Farbstoff* (MILLER, DRP. 32356) wurde *Kanarin* genannt u. einerseits für identisch, andererseits für verschieden von Pseudoschwefelcyan gehalten. Vf. hat die Verschiedenheit beider Substanzen dargethan u. die Darst. des Kanarins, eines substantiven Baumwollfarbstoffs, wesentlich verbessert (vgl. DRP. 101804; C. **99**. I. 1170).

II. Kanarin nach H. O. MILLER und seine Beziehungen zum ersten unl. Reaktionsprod. (Pseudoschwefelcyan). Rhodankalium giebt mit $KClO_3$ und HCl 35—40% eines orangefarbenen, amorphen Prod. Das daraus durch A. isolierbare Kaliumsalz, der eigentliche Farbstoff, macht aber immer nur wenige Prozente aus. Man kann den Farbstoff auch aus der Kalilsg. durch Natronlauge oder Natriumsalze als wl. Natriumsalz fällen. Das *Kanarin*, $C_8H_8ON_8S_7$, entsteht erst durch die Einw. des Alkalis aus einem Gemengteil des ersten Reaktionsprod.

III. Gelber Farbstoff (Kanarin), aus Pseudoschwefelcyanprodd., welche durch Einw. von Halogenen, Salpetersäure, Wasserstoffsuperoxyd oder Persulfaten aus wss. Rhodansalzlsgg. dargestellt werden. Die durch verschiedene Oxydationsmittel gewonnenen Pseudoschwefelcyanprodd. und die daraus zu erhaltenden Farbstoffe wurden einer vergleichenden Unters. unterworfen. Dabei fand Vf., daß $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ und CrO_3 in saurer Lsg. keine erheblichen Mengen Pseudoschwefelcyan liefern. Überhaupt gar kein derartiges Prod. entsteht aus Rhodansalzen durch nascierende salpetrige S. und durch Oxydation in alkal. Lsg. Durch Halogene oder Salpetersäure erhält man 30—59% von Rhodankalium an „Pseudoschwefelcyan", aus dem 2—4% Kanarin zu erhalten sind. Aus den Mutterlaugen des Kanarins scheiden SS. neben Schwefel eine gelbe Verb., $C_3H_4ON_4S_2$, ab, u. den Filtraten entzieht Ä. Spuren krystallinischer Substanz *(Persulfocyansäure)*. (Schluß folgt.) (J. pr. Chem. [2] **63**. 465—95. 3/6. Chemnitz. Chem. Lab. d. Techn. Staatslehranstalten.) RASSOW.

Wilhelm Traube, *Über den Aufbau von Xanthinbasen und Harnsäuren aus der Cyanessigsäure*. (Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. und Ärzte **1900**. II. 1. Hälfte. 89—91. — C. **1900**. II. 1204.) ROTH.

A. Rossolimo, *Über die Einwirkung von Jodäthyl auf Caffeïn. Äthylcaffeïnbromid.* (Fortsetzung von C. **1901**. I. 401.) *Äthylcaffeïnbromid*, $C_8H_{11}O_2N_4 \cdot C_2H_5Br$, wird durch Einw. von AgBr auf Äthylcaffeïnjodid erhalten. Man arbeitet in absolutem A. unter sorgfältiger Vermeidung von Feuchtigkeit; durch Erhitzen auf dem Wasserbade wird die Rk. beschleunigt. Nach Beendigung derselben wird abgedampft, bei 110° getrocknet, in A. oder Chlf. gel. und mit Ä. bis zur Trübung versetzt. Die gewonnenen Krystalle müssen noch einige Male umkrystallisiert u. vor der Analyse bei 160° getrocknet werden, da sie hartnäckig Feuchtigkeit zurückhalten. Farblose, aus kurzen Prismen zusammengesetzte Drusen vom F. 170—171° (unter Gasentw.). Die Verb. ist in trockenem Zustande sehr beständig. In bezug auf die Zers. durch W. steht sie zwischen dem Chlor- u. Jodderivat. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 247—49. 13/5. [17/2.] Moskau. Univ.-Lab.) LUTZ.

Fr. Kutscher, *Die Oxydationsprodukte des Arginins*. II. Mitteilung. Neben

dem Guanidin, über dessen B. bei der Oxydation von Arginincarbonat mit Bariumpermanganat Vf. kürzlich (Ztschr. physiol. Ch. **32**. 278; C. **1901**. I. 1205) berichtet hat, entsteht hierbei auch γ-Guanidinbuttersäure und Bernsteinsäure.

γ-Guanidinbuttersäure, $NH_2—C(NH)—NH—CH_2—CH_2—CH_2—COOH$. Zur Darst. derselben wird die Oxydationsfl. mit H_2SO_4 angesäuert und mit Phosphorwolframsäure gefällt. Der Nd. wird mit Baryt zersetzt, der Ba-Überschufs durch CO_2 entfernt, das Filtrat eingeengt und mit H_2SO_4 neutralisiert. Hierauf wird das Guanidin als Pikrat entfernt. Das Filtrat vom Guanidin wird abermals mit Phosphorwolframsäure (+ H_2SO_4) gefällt und wiederum der Nd. mit Baryt zersetzt und der überschüssige Baryt durch CO_2 beseitigt. Beim Eindampfen krystallisiert die (durch Umkrystallisieren aus W. zu reinigende) Substanz in Krystalldrusen, die an der Luft den Glanz verlieren und im Exsikkator über H_2SO_4 in weifses Pulver zerfallen. Ll. in h., wl. in k. W., unl. in A. — Das Chlorhydrat, welches beim Lösen der Substanz in h. konz. HCl entsteht und beim Erkalten auskrystallisiert, ist ll. in W. und h. HCl, wl. in k. HCl, unl. in A. F. 184°.

Aus dem Filtrate des ursprünglichen (Guanidin und Guanidinbuttersäure enthaltenden) Phosphorwolframnd. krystallisiert nach Entfernung der Phosphorwolframsäure und der H_2SO_4 durch Baryt und Einengen Bernsteinsäure aus. — Die B. von Guanidin, Guanidinbuttersäure und Bernsteinsäure bei der Oxydation des Arginins läfst sich auf Grund der Schultze'schen Argininformel durch folgende Gleichungen in zwei Phasen veranschaulichen:

I. $NH_2—C(NH)—NH—CH_2—CH_2—CH_2—CH(NH_2)—COOH + O_2 =$
$NH_2—C(NH)—NH—CH_2—CH_2—CH_2—COOH + NH_3 + CO_2$.
(γ-Guanidinbuttersäure.)

II. $NH_2—C(NH)—NH—CH_2—CH_2—CH_2—COOH + O_2 =$
(γ-Guanidinbuttersäure.)
$NH_2—C(NH)—NH_2 + COOH—CH_2—CH_2—COOH$.
(Guanidin.) (Bernsteinsäure.)

(Ztschr. physiol. Ch. **32**. 413—18. 4/6. [8/4.] Marburg. Physiol. Inst.) Burian.

Paul Sabatier und **J. B. Senderens**, *Hydrierung verschiedener aromatischer Kohlenwasserstoffe.* Bei genauer Unters. der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 210. 566; C. **1901**. I. 501. 817) beschriebenen hydrierenden Wirkung des Ni haben Vff. gefunden, dafs bei 250° beim *Benzol* und seinen Homologen mit Methylseitenketten die Hydrierung ohne Komplikation unter B. der betreffenden Cyklohexane verläuft. Enthalten die aromatischen KW-stoffe aber längere Seitenketten (Äthyl, Propyl, Methoäthyl etc.), so bilden sich neben dem entsprechenden Cyklohexan-KW-stoff stets geringere Mengen anderer KW-stoffe, welche durch Spaltung der Seitenkette entstehen. So giebt Äthylbenzol bei der Hydrierung mittels Ni stets neben Äthylcyklohexan auch Methylcyklohexan. Propylbenzol liefert etwas Methyl- und Äthylcyklohexan. p-Cymol giebt nur $^3/_4$ p-Methylmethoäthylcyklohexan, der Rest besteht aus gleichen Teilen p-Dimethylcyklohexan, Kp. 120°, und p-Methyläthylcyklohexan, Kp. 150°.

Die neue glatte Darstellungsmethode gestattet, einige Hexane in gröfster Reinheit darzustellen u. von diesen die Eigenschaften zu bestimmen: *Cyklohexan*, C_6H_{12}, ist eine farblose, nach Chlf. und Rosenöl riechende Fl., F. 6,5°, Kp_{755}. 81,0°, $D^{18,7}$. 0,7808. — *Methylcyklohexan*, Kp. (korr.) 100,1°, $D^0{}_4$. 0,7859. — *o-Dimethylcyklohexan*, campherartig riechende Fl., Kp. (korr.) 126°, $D^0{}_4$. 0,8008. — *m-Dimethylcyklohexan*, Kp. (korr.) 121°, $D^0{}_4$. 0,7847. — *p-Dimethylcyklohexan*, fenchelartig riechende Fl. Kp. (korr.) 120°, $D^0{}_4$. 0,7866. — *Äthylcyklohexan*, Kp. (korr.) 130°, $D^0{}_4$. 0,8025. — *1,3,5-Trimethylcyklohexan*, Kp. (korr.) 137—139°, $D^0{}_4$. 0,7884. — *1,3,4-Trimethylcyklohexan*,

Kp. (korr.) 143—144°, D^0_4. 0,8052. — *p-Methyläthylcyklohexan*, fenchelartig riechende Fl., Kp. (korr.) 150°, D^0_4. 0,8041. — *Propylcyklohexan*, Kp. (korr.) 153—154°, D^0_4. 0,8091. — *p-Methylmethoäthylcyklohexan*, fenchelartig riechende Fl., Kp. (korr.) 169—171°, D^0_4. 0,8132. — *Styrol* giebt bei der Reduktion mittels Ni Äthylcyklohexan neben einer geringen Menge Methylcyklohexan. Bei der Reduktion mittels Cu (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1761; C. **1900**. II. 240) entsteht Äthylbenzol.

Terpene. Die Terpene addieren je nach ihrer Natur zwei oder vier Atome H. *Limonen*, *Sylvestren* u. *Terpinen* geben bei der Reduktion in Ggw. von Ni dasselbe p-Methylmethoäthylcyklohexan, Kp. 169—170°. Ebenso addiert *Menthen* zwei Atome H unter B. derselben Verb. *Pinen* fixiert dagegen nur zwei Atome H unter B. des *Kohlenwasserstoffes* $C_{10}H_{18}$, campherartig riechende Fl., Kp. (korr.) 166°, D^0_4. 0,862, identisch mit dem von Berthelot durch Behandeln von Pinen mit HJ erhaltenen KW-stoff. Der KW-stoff verhält sich gesättigt wie Pinenchlorhydrat, ist aber infolge der Ggw. der inneren Bindungen leicht oxydierbar durch k. HNO_3 und wird an der Luft braun. — *Camphen* liefert bei der Reduktion in Ggw. von Ni unter Addition von zwei H einen mit obigem KW-stoff isomeren *Kohlenwasserstoff*, $C_{10}H_{18}$, Kp. 164 bis 165°, D^0_4. 0,849.

Naphtalin giebt bei der Reduktion mittels Ni bei 200° das *Tetrahydronaphtalin*, $C_{10}H_{12}$, naphtalinartig riechende Fl., Kp. (korr.) 205°, D^0_4. 0,9825. — *Acenaphten*, $C_{10}H_6<{CH_2 \atop |\atop CH_2}$, addiert vier Atome H unter B. von *Tetrahydroacenaphten*, $C_{12}H_{14}$, Kp. 254°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1254—57. [28/5.*].) Hesse.

F. Bodroux, *Einwirkung des Isobutylenbromids auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid.* Bei der Einw. von 20 g $AlCl_3$ auf eine Lsg. von 75 g Isobutylenbromid, $CH_2Br\cdot CHBr(CH_3)_2$, in 150 g Bzl. erhielt Vf. zwei KW-stoffe, das *Phenyl-1-methyl-2-propan (Isobutylbenzol)*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$, farblose, angenehm riechende Fl., Kp_{760}. 171—173°, u. das *Phenyl-1-dimethyl-2-äthanphenyl*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_5$, leicht gelb gefärbte, blau fluoreszierende Fl., Kp_{760}. 284 287°, D^{15}. 0,984. Durch Einw. von Brom in Ggw. von $AlBr_3$ geht das Phenyl-1-methyl-2-propan in *Nonabromisobutylbenzol*, $C_6Br_5\cdot C_4H_5Br_4$, farblose, kurze Prismen aus Chlf., F. 216—217° unter Zers., und das Phenyl-1-dimethyl-2-äthanphenyl gemäfs der Gleichung:

$$C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_5 + 28\,Br = 13\,HBr + C_6Br_6 + C_6Br_5\cdot C_4H_5Br_4$$

in ein Gemisch von Hexabrombenzol u. Nonabromisobutylbenzol über. — Die Einw. des Isobutylenbromids auf Bzl. in Ggw. von $AlCl_3$ verläuft also im gleichen Sinne, wie die vom Vf. früher untersuchte Einw. von Propylenbromid auf Bzl.; der mit dem tertiären, bezw. quaternären C-Atom verbundene Benzolkern wird durch das $AlCl_3$ zum Teil abgesprengt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1333—36. [3/6.*].) Düsterbehn.

C. A. Lobry de Bruyn, *Übersicht der Resultate eines vergleichenden Studiums der drei Dinitrobenzole.* Vf. giebt eine Zusammenstellung der von ihm und seinen Mitarbeitern ausgeführten Unterss. über das Verhalten der drei Dinitrobenzole gegen wss. Alkali, alkoh. Alkali, alkoh. (wss.) NH_3, gegen Halogene, Halogenwasserstoffsäuren, Natriummono- und -disulfide, Ammoniumsulfide, sowie gegen KCN in wss. u. alkoh. Lsg. (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **2**. 205. 236. 238. **13**. 101. **14**. 96. **15**. 85. **18**. 9. 13. **19**. 79. **20**. 107. 111. 115. 121. 146; C. **1900**. II. 43. **1901**. I. 1289. 1290. 1363. 1365.) Ein analoges Verhalten zeigen die drei Isomeren nur gegen HCl und die Halogene. Aber während das o-Prod. leicht beide NO_2-Gruppen gegen Halogen ersetzt, beschränkt sich bei der p-Verb. die Substitution nur auf eine NO_2-Gruppe. Bei der m-Verb. entstehen das Dichlor- und das Nitrochlorprod. Im übrigen unterscheidet sich das m-Isomere in seinem Verhalten immer vom o-Prod.,

meist auch vom p-Isomeren, und auch diese beiden letzteren Isomeren verhalten sich nicht immer identisch oder analog. (Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1900**. II. 1. Hälfte. 82—86. Aachen. [18/9.* 1900.].) Roth.

F. Bodroux, *Einwirkung des Isobutylenbromids auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 625—28. — C. **1901**. II. 202.) Düsterbehn.

F. Bodroux, *Konstitution eines Bromderivats des Isobutylbenzols.* Der bei der Bromierung des Isobutylbenzols und Phenyl-1-dimethyl-2-äthanphenyls in Ggw. von $AlBr_3$ entstehenden Verb. $C_6Br_5 \cdot C_4H_5Br_4$ (S. 202) teilt Vf. auf Grund der von Mouneyrat (Diss. S. 70—85) bei der Bromierung von Propylbromid u. Isobutylbromid in Ggw. von $AlBr_3$ beobachteten Thatsachen die Konstitution $C_6Br_5 \cdot CHBr \cdot CBr(CH_3)(CHBr_2)$ und dementsprechend den Namen *Pentabromphenyl-1-dibrommethyl-2-dibrom-1,2-propan* zu. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 628—29. 20/6. Poitiers. Fakultät der Wissensch.) Düsterbehn.

O. Piloty und **B. Graf Schwerin**, *Über das Nitril der Nitrosoisobuttersäure und seine Derivate.* Im Gegensatz zu den bisher bekannten Nitrosoverbb. zeichnen sich die neudargestellten durch die Leichtigkeit ihrer Gewinnung, vor allem aber durch ihre große Stabilität aus. Das *Nitril der Nitrosoisobuttersäure* (vergl. Piloty Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1878; C. **98**. II. 474) entsteht beim Einleiten vom Chlor im Überschuß in eine Lsg. des *Hydroxylaminisobuttersäurenitrils* (vergl. v. Miller und Plöchl Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 2070) in der 10fachen Menge W. bei 0° unter Eiskühlung. Die Fl. setzt ein krystallinisch erstarrendes Öl ab, das bei tüchtigem Schütteln himmelblaue, feste, zu Knollen vereinigte Krystalle giebt. (Ausbeute fast quantitativ.) Höchst flüchtige M., die bei ca. 53° zu einer sich rasch zers. Fl. schm., völlig unl. in W., zwl. in A.; schon beim Stehen, zumal in feuchtem Zustande, verwandelt sie sich in eine blaue Fl., die unter Entw. von Stickoxyden farblos wird und nach einiger Zeit Krystalle von der Form rhombischer Tafeln absetzt. Das Nitrosoisobuttersäurenitril erleidet dabei, vergleichbar dem Kaliumchlorat bei höherer Temperatur, eine Art Autoxydation unter B. von *Nitroisobuttersäurenitril* und von dem bereits früher (l. c.) erhaltenen, aber noch nicht aufgeklärten *Körper* $C_{12}H_{18}ON_4$. Mit ganz konz. HCl giebt das Nitrosonitril quantitativ in der Eiskälte *Nitrosoisobuttersäureamid*, F. 158°, mit konz. HNO_3 das entsprechende *Nitronitril*, wobei gleichzeitig auch wieder der Körper $C_{12}H_{18}ON_4$ auftritt. — *Nitroisobuttersäureamid*, $(CH_3)_2C(NO_2)CO \cdot NH_2$. B. Man schüttelt das Nitronitril mit bei 0° gesättigter HCl. (Ausbeute 75% der Theorie.) Aus Ä. glänzende Blättchen, F. 117—118° zl. in W. und A., wl. in Ä. Verss., das Amid mittels verd. H_2SO_4 zur entsprechenden S. zu verseifen, ergaben nur Spaltungsprodd. der S.: CO_2, Aceton und Stickoxydul. — *Nitrosoisobuttersäureamid*, $(CH_3)_2C \cdot (NO) \cdot CO \cdot NH_2$. Dasselbe entsteht glatter, als nach v. Miller und Münch (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1552) beim Sättigen einer Lsg. von Hydroxylaminoisobuttersäurenitril in der 10fachen Menge W. mit HCl-Gas bei 0° in Form seines Chlorhydrats, F. ca. 210° unter Zers. Das Nitrosoamid selbst bildet sich beim Einleiten von Chlor bei 0° in die Lsg. von 10 g Hydroxylaminverb. in 40 ccm W. (Ausbeute quantitativ.) Aus sd. W. derbe prismatische Krystalle, F. ca. 158° unter Zers., swl. in A., zll., aber unter teilweiser Zers., in w. Eg. — *Hydroxylaminoisobuttersäureäthylimidoätherdichlorhydrat*, $(CH_3)_2 \cdot C(NHOH) \cdot C(:NH)OC_2H_5 \cdot 2HCl$. B. Beim Sättigen von 100 g Hydroxylaminoisobuttersäurenitril in 900 ccm 100%ig. A. mit durch Chlorcalcium sorgfältig getrockneter HCl bei 0°. F. ca. 108° unter Zers. Von Lösungsmitteln wird diese Verb. nur unter Salmiakabscheidung aufgenommen, z. B. verwandelt sie sich in W. in den *Hydroxylaminoisobuttersäureäthylester*, ein in W. l, grünliches Öl, das beim Erwärmen blau wird und an der Luft in den Nitrososäureester überzugehen scheint. —

Nitrosoisobuttersäureäthylester, $(CH_3)_2C(NO)\cdot CO\cdot OC_2H_5$. B. Beim Einleiten von Chlor in die Lsg. von 10 g des eben beschriebenen Dichlorhydrats in 30 ccm W. bei 0°. (Ausbeute quantitativ.) Schneeweifse Krystalle, die bei 89° zu einem blauen Öle schm., aber bereits wenige Grade über den F. sich zers., unl. in k. W., in h. W. nur wl. unter teilweiser Zers., zll. in Ä., l. in A. Den von GOMBERG (Liebig's Ann. **300**. 80; C. **98**. I. 660) als Nitrosoisobuttersäureäthylester angesprochenen Körper halten Vff. für den oben beschriebenen Hydroxylaminoisobuttersäureester. — *Hydroxylaminoisobutyramidinchlorhydrat*, $(CH_3)_2C(NHOH)\cdot C(:NH)\cdot NH_2\cdot HCl$. B. Man leitet in eine Suspension von 300 g Hydroxylaminoisobuttersäureimidoätherdichlorhydrat in 2 l 100%ig. A. unter häufigem Schütteln einen langsamen Strom von sorgfältig getrocknetem NH_3-Gas ein, läfst nach beendeter Rk. noch einige Stunden stehen, resp. rührt das Gemisch mittels einer Turbine durch, dampft die vom NH_4Cl befreite Fl. im Vakuum ein, digeriert den Rückstand mit wenig k. A. und filtriert ab. (Ausbeute ca. 50% vom Ausgangsmaterial.) In den Mutterlaugen, aus denen mittels Ä. noch Amidinsalz gewonnen, fand sich neben *Hydroxylaminosäureester* noch ein durch Einw. von NH_3 auf das Amidin gebildetes *Prod.*, F. 221° unter Zers., dessen wss. Lsg. unter NH_3-Entw. einen neuen *Körper*, F. 245°, liefert. Das Amidinchlorhydrat, $C_4H_{12}N_3OCl$, F. ca. 154° unter Zers., ll. in W., l. in A., wird durch Chlor in das entsprechende Nitrosoamidin, durch andere Oxydationsmittel, z. B. $KMnO_4$, in tiefviolette Nädelchen verwandelt. Seine Lsg. wird an der Luft durch Manganosalzlsg. und NaOH tief violett, durch Ferrosulfat + NH_3, sowie durch Bleidioxyd + NaOH tiefblau gefärbt. — *Nitrosoisobutyramidinchlorhydrat*, $C_4H_9ON_3\cdot HCl + H_2O$, in fast quantitativer Ausbeute aus dem Hydroxylaminoisobutyrdiamin erhältlich, schm. bei ca. 161° unter Zers., nachdem es sich bei ca. 110° unter Wasserverlust gelb gefärbt hat. Aus W. kurze, derbe Prismen, unl. in Ä., swl. in A. Selbst sehr verdd. Lsgg. geben mit verd. H_2SO_4 das entsprechende Sulfat, swl. in k. W. Die alkal. Lsg. des Chlorhydrats giebt mit $FeSO_4$ etc. dieselben Farbenrkk. wie das Hydroxylaminoamidin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1863—70. 22/6. [6/6.] München. Chem. Lab. Akad. der Wissenschaften.) ROTH.

O. Piloty und **B. Graf Schwerin**, *Über die Existenz von Derivaten des vierwertigen Stickstoffs. (I. Mitteilung).* Trägt man in die 30° w. Lsg. von 50 g KCN in 125 g W. 60 g *Nitrosoisobutyramidinchlorhydrat*, $(CH_3)_2C(NO)\cdot C(NH)(NH_2\cdot HCl)$, so schnell ein, dafs höchstens eine schwache Gasentw. bemerkbar wird, und andererseits die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht unter 50° sinkt, so bildet sich in einer Ausbeute von 80% die Base $C_5H_{10}N_4O$. Wahrscheinlich addiert sich 1 Mol. HCN an die Imidogruppe, u. gleichzeitig vollzieht sich eine aldolartige Kondensation an den beiden anderen benachbarten N-Atomen:

$$(CH_3)_2C(NO)\cdot C(NH)(NH_2) + HCN \longrightarrow$$
$$(CH_3)_2C(NO)\cdot C(NH_2)_2(CN) \longrightarrow \begin{matrix} HO\cdot N\cdot NH \\ (CH_3)_2\dot{C}\cdot \dot{C}(CN)(NH_2) \end{matrix}.$$

Die Base krystallisiert aus W. mit 3 Mol. H_2O in kurzen, dicken Prismen, aus A. mit 1 Mol. A. in feinen, verfilzten Nadeln, sll. in W., swl. in k., leichter in sd. A., unl. in Ä., Bzl., Lg., wird bei 130° ohne Zers. wasserfrei und ist dann sehr hygroskopisch, F. 248—250° unter Zers. — Chlorhydrat, $C_5H_{10}N_4O\cdot HCl$, rhombische Täfelchen, F. 272° unter Zers., ll. in W., swl. in h. A. — Oxalat, $(C_5H_{10}N_4O)_2C_2O_4H_2$, rhombische Prismen, F. 254° unter Zers., zll. in W., zwl. in A., unl. in Ä., krystallisiert aus W. mit 2 Mol. H_2O. — Neutrales Sulfat, F. 289°.

Wird die wss. oder alkoh., bei 0° mit HCl gesättigte Lsg. der Base $C_5H_{10}N_4O$ im Rohr auf 100° erhitzt, so entsteht weder ein Imidoäther, noch eine Amidosäure, sondern in beiden Fällen das gleiche Produkt, wahrscheinlich das Chlorhydrat des

Anhydrids einer α-Amidosäure, $C_{10}H_{20}N_6O_4Cl_2$, dessen Entstehung durch folgendes Formelbild veranschaulicht wird:

$$\begin{array}{c}HO\cdot N\cdot NH\\ (CH_3)_2\dot{C}\cdot\dot{C}(CN)(NH_2)\end{array} + 2H_2O \longrightarrow \begin{array}{c}HO\cdot N\cdot NH\\ (CH_3)_2\dot{C}\cdot\dot{C}(COOH)(NH_2)\end{array} + NH_3$$

$$2\left(\begin{array}{c}HO\cdot N\cdot NH\\ (CH_3)_2\dot{C}\cdot\dot{C}(COOH)(NH_2)\end{array}\right) - 2H_2O \longrightarrow \begin{array}{c}HO\cdot N\cdot NH \qquad\qquad HN\cdot N\cdot OH\\ (CH_3)_2\dot{C}\cdot\dot{C}\!<\!\begin{array}{c}CO\cdot NH\\ NH\cdot CO\end{array}\!>\!\dot{C}\cdot\dot{C}(CH_3)_2\end{array}.$$

Prismatische Säulchen, F. 192° (unscharf), sll. in W. und A., unl. in Ä., liefert eine amorphe, äußerst lichtempfindliche, in NH_3 und HNO_3 l. Silberverb. — Die Einw. von H_2S auf die Base $C_5H_{10}N_4O$ tritt erst bei höherer Temperatur (im Rohr) ein, jedoch entsteht nicht das erwartete Thioamid, sondern ein Analogon des oben beschriebenen Verseifungsprod., in dem der Carbonylsauerstoff durch S ersetzt ist. Derbe, rhombische, schwach gelb gefärbte, stark lichtbrechende Krystalle von der Zus. $C_{10}H_{18}N_6O_2S_2$, F. 231° unter Zers., swl. in A., etwas leichter in h. W., unl. in Ä., Bzl., Eg. u. Phenol. HgO und $HgCl_2$ wirken auf die wss. Lsg. nicht ein, Bleiacetat ruft schwache Bräunung hervor, $AgNO_3$ fällt dagegen beim Erwärmen unter intermediärer B. einer amorphen Silberverb. Ag_2S. Gasförmiges Cl färbt die Substanz bei Ggw. von Natronlauge tief dunkelrotbraun.

Durch saure Reduktionsmittel, wie Zn oder Sn u. HCl, wird die Base $C_5H_{10}N_4O$ nicht reduziert, sondern lediglich zu dem oben erwähnten Chlorhydrat $C_{10}H_{20}N_6O_4Cl_2$ verseift. dagegen tritt eine Reduktion sehr leicht durch Na-Amalgam ein. Das Reduktionsprod. ist eine starke Base, deren Chlorhydrat als farbloser, nicht krystallisierbarer Sirup erhalten wurde. — PCl_5 scheint selbst bei höherer Temperatur die Base $C_5H_{10}N_4O$ nicht anzugreifen.

$KMnO_4$, noch besser Kaliumferricyanid in Ggw. von Natronlauge wirken auf die Base $C_5H_{10}N_4O$ in der Weise ein, daſs durch 1 O-Atom aus 2 Mol. der Base 2 H-Atome eliminiert werden und ein pro Molekül um 1 H-Atom ärmeres Prod. entsteht, ohne daſs weiterer O in das Molekül eintritt:

$$2\left(\begin{array}{c}HO\cdot N\cdot NH\\ (CH_3)_2\dot{C}\cdot\dot{C}(CN)(NH_2)\end{array}\right) + O \longrightarrow 2\left(\begin{array}{c}O:N\cdot NH\\ (CH_3)_2\dot{C}\cdot\dot{C}(CN)(NH_2)\end{array}\right) + H_2O.$$

Kurze, prismatische, hoch ziegelrote Tafeln von der Zus. $C_5H_9N_4O$, F. 157° unter Zers., swl. in k. W. u. Ä., zll. unter Zers. in h. Methyl- u. Äthylalkohol, unl. in Bzl., Lg. etc. Die Verb. reagiert als energisches Oxydationsmittel; sie zers. H_2S augenblicklich unter Abscheidung von S, wird durch SO_2 rasch entfärbt, macht aus konz. HCl Cl, aus angesäuerter KJ-Lsg. J frei. Das Prod. dieser Rkk. scheint ausnahmslos die Ausgangsbase $C_5H_{10}N_4O$ zu sein. Das Oxydationsprod. ist gleichzeitig S. u. Base; es bildet mit SS. zitronengelbe, mit Basen tief violett gefärbte Salze. — Nitrat, $C_5H_9N_4O\cdot HNO_3$, zitronengelbe Blättchen, F. 127° unter Zers., ll. in h., schwerer in k. W., noch schwerer in sd. A., in letzterem Fall unter sofortiger Entfärbung der Lsg. — Na-Salz, $C_5H_8N_4ONa\cdot H_2O$, sechsseitige, violette Blättchen, F. ca. 100° unter Zers., sll. in W. u. A. mit tief violetter Farbe, zieht aus der Luft begierig CO_2 an.

Das Oxydationsprod. $C_5H_9N_4O$ gehört, ebenso wie die Base $C_5H_{10}N_4O$ selbst, einer neuen Körperklasse an, und ihre Eigenschaften sind so merkwürdig und aus dem Rahmen des bisher Bekannten herausfallend, daſs Vff. glauben, zu ihrer einfachen Erklärung in dem Molekül ein vierwertiges N-Atom annehmen u. sie selbst als Abkömmlinge des Stickstoffdioxyds auffassen zu sollen. — An den experimentellen Teil schlieſsen Vff. eine Reihe theoretischer Betrachtungen an, in denen sie die Frage der Blausäureanlagerung an Amidine und der Mitwirkung von HCN bei der B. der neuen Körper streifen und auf die Analogien zwischen der S. $C_5H_9N_4O$

und dem oxysulfazotinsauren Kalium RASCHIG's, $(KSO_3)_2NO$, und gewissen von CURTIUS entdeckten Derivaten der Diazoessigsäure hinweisen. Sie betonen ausdrücklich, dafs in der Base $C_8H_{10}N_4O$ eine Azoverb. mit der Gruppierung ·N : N· nicht vorliege, und halten es auf Grund der experimentellen Ergebnisse für ausgeschlossen, dafs die Oxydation jener Base auf dem Übergang derselben in eine Azoxyverb. beruhe. — Für die Base $C_8H_{10}N_4O$ schlagen Vff. den Namen „*Porphyrexin*" und für die rote S. $C_8H_9N_4O$ den Namen „*Porphyrexid*" vor. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1870—87. 22/6. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

G. D. Lander, *Alkylierung von Acylarylaminen.* (J. Chem. Soc. London **79**. 690—700. 3/6. Nottingham. University College; C. **1901**. I. 1043.) FAHRENHORST.

C. Graebe, *Über eine direkte Bildungsweise aromatischer Amine aus den Kohlenwasserstoffen* (vgl. JAUBERT, C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 841; C. **1901**. I. 1003). Erwärmt man feingepulvertes salzsaures *Hydroxylamin* mit $AlCl_3$ (oder $FeCl_3$) und *Benzol*, so bilden sich sehr geringe Mengen *Anilin;* aus *Toluol* liefsen sich in gleicher Weise kleine Quantitäten einer Base erzielen, die zu 90% aus *p-Toluidin* u. zu 10% aus *o-Toluidin* bestand. Die Trennung der Isomeren gelang in letzterem Falle durch Oxalsäure in äth. Lsg.; das Oxalat des p-Toluidins ist in Ä. unl. — *o-Xylol* lieferte nach 5—6-stündiger Einw. bei Wasserbadtemperatur etwas gröfsere Mengen *4-Amino-1,2-xylol*, $NH_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$, dem nur wenig des 3-Aminoderivats beigemengt war. — Aus *m-Xylol* wurde etwas *4-Amino-1,3-xylol*, $C_8H_{11}N$, aus *p-Xylol* nur sehr wenig *2-Amino-1,4-xylol* gewonnen. — Beim *Mesitylen* war die Ausbeute an Amin [*Mesidin*, $(CH_3)_3{}^{1,3,5}C_6H_2(NH_2)^2$] etwas besser, beim *Naphtalin* bildeten sich dagegen wieder nur sehr kleine Mengen Base (*α- + β-Naphtylamin*). — Die neue Bildungsweise der aromatischen Amine scheint zunächst nur ein theoretisches Interesse zu besitzen. Der Eintritt der NH_2-Gruppe in den aromatischen Kern wird durch die Ggw. von Methylgruppen begünstigt u. erfolgt dann relativ am glattesten, wenn die p-Stellung zu einem Methyl unbesetzt ist. — In der folgenden Tabelle sind die Ausbeuten angegeben, welche durch 5—6-stündiges Erwärmen von 50 g KW-stoff mit 10 g Hydroxylaminchlorhydrat und 12 g $AlCl_3$ auf dem Wasserbade erhalten wurden:

aus Toluol	1—1,1 g Amine	aus p-Xylol	0,5 g Amine
„ o-Xylol	3—3,5 „ „	„ Mesitylen	1,2 „ „
„ m-Xylol	1,1—1,2 „ „	„ Naphtalin	0,75 „ „

Durch Erwärmen von *Arylhydroxylaminen*, R·NH·OH, mit Bzl. und $AlCl_3$ wurden nicht (bezw. nur in äufserst geringer Menge) die erwarteten Diarylamine, R·NH·R', erhalten: an deren Stelle entstanden *Azokörper*, R·N : N·R; aus *Phenylhydroxylamin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot OH$, z. B. *Azobenzol*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_5$. — Bei der Einw. von Bzl. + $AlCl_3$ auf *Benzophenonoxim*, $(C_6H_5)_2C : N \cdot OH$, hätte sich Benzophenonphenylimid, $(C_6H_5)_2C : N \cdot C_6H_5$, bilden können; das Oxim erlitt jedoch unter den Bedingungen der Rk. lediglich die BECKMANN'sche Umlagerung u. ging in *Benzanilid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, über. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1778—81. 22/6. [1/6.] Univ.-Lab. Genf.) STELZNER.

W. J. Pope und **A. W. Harvey**, *Optisch aktive Stickstoffverbindungen und ihre Beziehung zur Wertigkeit des Stickstoffs; d- und l-α-Benzylphenylallylmethylammoniumsalze.* Vff. haben eine Anzahl von Substanzen in reinem Zustand dargestellt, deren optische Aktivität auf die Gegenwart eines asymmetrischen fünfwertigen Stickstoffatoms zurückzuführen ist. Das äufserlich kompensierte α-Benzylphenylallylmethylammoniumjodid liefert bei Behandlung mit Silber-d-camphersulfonat *d-Benzylphenylallylmethylammonium-d-camphersulfonat* vom F. 171—173°. $[M]_D = +218,1°$ in wss. Lsg., enthaltend $^1/_5$ eines Grammmoleküls im Liter. Hieraus berechnet sich der

Wert von $[M]_D$ für das d-Benzylphenylallylmethylammoniumion zu + 166,4°. Aus dem Rückstand von der Darst. des α-Salzes erhält man durch Einw. von KJ in wss. Lsg. l-Benzylphenylallylmethylammoniumjodid, aus diesem durch Behandlung mit Silber-l-camphersulfonat das *l-Benzylphenylallylmethylammonium-l-camphersulfonat*. F. 171—173°, $[M]_D$ = — 210,6° in wss. Lsg., enthaltend ¹/₄ eines Grammmoleküls im Liter. Daraus folgt für das Ion der l-Base $[M]_D$ = — 159,0°.

Behandelt man diese Salze mit KJ in wss. Lsg., so erhält man die entsprechenden Jodide. Das der d-Verb. zeigt $[\alpha]_D$ = + 55,2°, das der l-Verb. $[\alpha]_D$ = — 53,4° in Chlflsg. Erwärmt man die Lsgg. der Jodide in Chlf., oder läfst man sie drei Tage stehen, so verschwindet die Drehung völlig; beim Abdampfen erhält man das äufserlich kompensierte Jodid in reinem Zustand, so dafs die Inversion zurückzuführen ist auf eine Spaltung in tertiäre Base und Benzyljodid. Aus A. krystallisieren die Verbb., ohne Inversion zu erleiden. Ebenso verhalten sich die entsprechenden Bromide, und geht ihre Inversion in Chlflsg. weniger schnell vor sich. Für sie beträgt $[\alpha]_D$ = + 64,1°, resp. — 65,0° in Chlf.

d-Benzylphenylallylmethylammoniumnitrat, $C_7H_7 \cdot N(C_3H_5)(C_6H_5)(CH_3)NO_3$, bildet farblose Krystalle vom F. 164—165°. $[M]_D$ = + 165,3° in wss. Lsg.

d-Benzylphenylallylmethylammoniumquecksilberjodid, $C_7H_7 \cdot N(C_3H_5)(C_6H_5)(CH_3)J \cdot HgJ_2$, entsteht beim Erhitzen von d-Jodid mit Merkurijodid in Äthylacetatlsg. Hellgelbe Krystalle vom F. 125—127°. $[\alpha]_D$ = + 24,4° in Äthylacetatlsg. Das enantiomorphe Salz schm. ebenfalls bei 125—127° und zeigt $[\alpha]_D$ = — 23,0°.

Bemerkenswert ist die Beständigkeit der optischen Aktivität dieser asymmetrischen Stickstoffverbb., abgesehen von den Bedingungen, welche Inversion bewirken. Diese Substanzen sind von asymmetrischen Kohlenstoffverbb. gänzlich unterschieden dadurch, dafs sie Elektrolyte sind und als solche in wss. Lsg. elektrolytische Dissociation erleiden unter B. eines optisch aktiven Ions, dessen getrennte Wertigkeit an das asymmetrische Atom gebunden ist; sogar unter diesen Bedingungen tritt keine Inversion ein. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 120—23. 3/6. [31/5.].) Fahrenhorst.

F. D. Chattaway und **K. J. P. Orton**, *Die symmetrischen Trichlorbromaniline und Chlor- und Bromaminoderivate der Chlorbromacetanilide.* Zwischen den beiden analog konstituierten sym. Chlordibromanilinen wie auch ihren Acetylderivaten und ebenso zwischen den beiden sym. Dichlorbromanilinen besteht eine sehr grofse Ähnlichkeit. Die Acetylchloraminoderivate sind zur Unterscheidung der isomeren Aniline geeignet, da ihre Schmelzpunkte um mehrere Grade auseinander liegen. Vff. haben eine grofse Anzahl neuer Verbb. dargestellt.

4-Chlor-2,6 dibromacetanilid $C_6H_2ClBr_2 \cdot NHC_2H_3O$, flache Prismen oder Nadeln. F. 226—227°. *Acetylchloramino-4-chlor-2,6-dibrombenzol*, $C_6H_2ClBr_2 \cdot NClC_2H_3O$, kurze vierseitige Prismen v. F. 110—111°. *2-Chlor-4,6-dibromacetanilid*, $C_6H_2ClBr_2 \cdot NHC_2H_3O$, flache Prismen oder Nadeln. F. 227°. *Acetylchloramino-2-chlor-4,6-dibrombenzol*, $C_6H_2ClBr_2 \cdot NClC_2H_3O$, vierseitige Prismen. F. 99—100°. *2,6-Dichlor-4-bromacetanilid*, $C_6H_2Cl_2Br \cdot NHC_2H_3O$, flache Prismen oder Nadeln. F. 214°, *Acetylchloramino-2,6-dichlor-4-brombenzol*, $C_6H_2Cl_2Br \cdot NClC_2H_3O$. Prismen vom F. 81°. *2,4-Dichlor-6-bromanilin*, $C_6H_2Cl_2Br \cdot NH_2$, Nadeln vom F. 83,5°. *2,4-Dichlor-6-bromacetanilid*, $C_6H_2Cl_2Br \cdot NH \cdot C_2H_3O$, flache Prismen oder Nadeln. F. 218°. *Acetylchloramino-2,4-dichlor-6-brombenzol*, $C_6H_2Cl_2Br \cdot NClC_2H_3O$, vierseitige Prismen. F. 91—92°. *2,6-Dibromacetanilid*, $C_6H_3Br_2 \cdot NHC_2H_3O$. Prismen, F. 208—209°. *Acetylchloramino-2,6-dibrombenzol*, $C_6H_3Br_2 \cdot NClC_2H_3O$, kurze Prismen, F. 88°. *Acetylbromamino-4-chlorbenzol*, $C_6H_4Cl \cdot NBrC_2H_3O$, gelbe Platten. F. 91°. *Acetylchloramino-4-brombenzol*, $C_6H_4Br \cdot NClC_2H_3O$, Rhomben. F. 108—109°. *Acetylbromamino-2,4-dichlorbenzol*, $C_6H_3Cl_2 \cdot NBrC_2H_3O$, gelbe Platten oder Prismen. F. 95—96°. *Acetylchloramino-4-chlor-2-brombenzol*, $C_6H_3ClBr \cdot NClC_2H_3O$, vierseitige Prismen vom F. 74—75°. *Acetyl-*

bromamino-4-chlor-2-brombenzol, $C_6H_3ClBr \cdot NBrC_2H_3O$, gelbe Rhomben vom F. 85—86°. *Acetylchloramino-2-chlor-4-brombenzol*, $C_6H_3ClBr \cdot NClC_2H_3O$, Rhomben oder Prismen. F. 88—89°. *Acetylbromamino-2-chlor-4-brombenzol*, $C_6H_3ClBr \cdot NBrC_2H_3O$, gelbe vierseitige Prismen vom F. 110—111°. *Acetylchloramino-2,4-dibrombenzol*, $C_6H_3Br_2 \cdot NClC_2H_3O$, Rhomben oder Platten. F. 56—57°. *Acetylchloramino-2,4,6-tribrombenzol*, $C_6H_2Br_3 \cdot NClC_2H_3O$, Prismen vom F. 109—110°. Von schon bekannten Verbb. wurden näher unters. *4-Chlor-2,6-dibromanilin*, $C_6H_2ClBr_2 \cdot NH_2$, Nadeln vom F. 97°. *2-Chlor-4,6-dibromanilin*, $C_6H_2ClBr_2 \cdot NH_2$, Nadeln vom F. 95°. *2,6-Dichlor-4-bromanilin*, $C_6H_2Cl_2Br \cdot NH_2$, Nadeln vom F. 92°. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 124—25. 3/6. [31/5.].) FAHRENHORST.

F. D. Chattaway u. K. J. P. Orton. *Ersatz von Brom durch Chlor in Anilinen.* Bei der Einw. von Tribromanilin ($NH_2 : Br : Br : Br = 1 : 2 : 4 : 6$) auf Acetylchloramino-2,4-dichloracetanilid in Chlfisg. entwickelt sich Br, und es entsteht neben einem Azoderivat und einer gefärbten Substanz 4-Chlor-2,6-dibromanilin. Vff. fanden nun bei der Unters. sym. Chlorbromaniline, daſs ein Ersatz des Br durch Cl nur in den Fällen möglich war, wenn das Brom sich ursprünglich in p-Stellung zur Aminogruppe befand. So konnte 2,4-Dichlor-6-bromanilin wohl aus 2-Chlor-4,6-dibromanilin, nicht aber aus 4-Chlor-2,6-dibromanilin erhalten werden.

Beim Erhitzen mit Essigsäure im verschlossenen Rohr geben Acetylchloramino-2,4,6-tribrombenzol und ähnliche Derivate der Chlorbrombenzole Brom ab. Reines Chlorbromacetanilid konnte nicht isoliert werden. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 125. 3/6. [31/5.].) FAHRENHORST.

M. Scholtz u. K. Jaross, *Über die Einwirkung von Aldehyden und von Carbonylchlorid auf Diamine.* Wie SCHOLTZ nachgewiesen hat, verläuft die Rk. zwischen 1,4-Dibromiden und primären Aminen je nach der Konstitution der Basen in zwei verschiedenen Richtungen: Ist die Base in o-Stellung zur NH_2-Gruppe substituiert, so wirken 2 Mol. derselben auf 1 Mol. des Dibromids ein unter B. eines 1,4-Diamins, fehlt der o-Substituent, so entstehen aus je 1 Mol. der Reagenzien cyklische Verbb., z. B. Dihydroisoindolderivate. — Ganz ähnlich ist der Verlauf der Rk. zwischen 1,4-Diaminen und Formaldehyd, bezw. dessen Homologen. Aus Diphenyl- und Di-p-tolyl-o-xylylendiamin, sowie Äthylendiphenyl-, Äthylendi-m- und -p-tolyldiamin ferner aus Äthylen-di-*as*.-m-xylyldiamin (bei welchen Basen das zur NH_2-Gruppe o-ständige H-Atom nicht substituiert ist) lieſsen sich mit Formaldehyd leicht cyklische Diaminderivate erhalten, während die Umsetzung bei den entsprechenden o-Tolylverbb. teils nicht eintrat, teils in anderer Richtung erfolgte. — Die mit Acet- u. Propionaldehyd entstehenden Derivate sind schwerer rein zu erhalten und leichter zers. als die mit Formaldehyd sich bildenden. — Von den 1,3-Diaminen reagiert das Trimethylendiphenyldiamin mit Formaldehyd unter B. des N-N-Diphenylhexahydropyrimidins (SCHOLTZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2253; C. **99**. II. 708); dagegen blieb eine Rk. zwischen Trimethylendi-o- u. merkwürdigerweise auch zwischen Trimethylendi-p-tolyldiamin (BISCHOFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3257; C. **99**. I. 428) u. Formaldehyd aus. Im Gegensatz hierzu reagierte jedoch das Trimethylendi-p-tolyldiamin genau so wie Trimethylendiphenyldiamin bei Anwendung von (Acet- und) Propionaldehyd; es entstanden aus äquimolekularen Mengen der Reagenzien je zwei verschiedene cyklische Amine, von welchen das eine ein doppelt so groſses Mol.-Gew. als das andere besaſs. — Bei der Einw. des Phosgens auf Äthylendiaminderivate entstanden cyklische Harnstoffe und Dichloride von Carbaminsäuren teils ausschlieſslich, teils neben einander, ohne daſs die Ggw. von o-Substituenten sich in einheitlicher Weise geltend gemacht hätte.

Einwirkung von Aldehyden auf Diamine. *Methylendiphenyl-o-xylylendiamin* (I.) wird gewonnen, wenn man eine alkoh. Lsg. des Diphenyl-o-xylylendiamins

mit 40%/$_0$iger wss. Formaldehydlsg. bis zur beginnenden Trübung versetzt und dann zum Sieden erhitzt; Nadeln aus viel A.; F. 196°. — *Di-p-tolyl-o-xylylendiamin*, $C_6H_4(CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$, läßt sich, neben viel *p-Tolyldihydroisoindol* (II.), durch

$$\text{I.}\quad C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot N(C_6H_5)\\CH_2\cdot N(C_6H_5)\end{matrix}>CH_2 \qquad \text{II.}\quad C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$$

einstündiges Kochen von 5 g o-Xylylenbromid mit 20 g p-Toluidin in A. bereiten; Blättchen aus A.; F. 112°. — Liefert mit Formaldehyd *Methylendi-p-tolyl-o-xylylendiamin*, $C_{23}H_{24}N_2$; Blättchen aus A.; F. 159—160°. — Das Di-o-tolyl-o-xylylendiamin war mit Formaldehyd nicht in Rk. zu bringen. — Die drei Äthylenditolyldiamine wurden nach der von SCHILTOW für die o-Verb. angegebenen Methode durch Erhitzen von 2 Mol.-Gew. des betreffenden Toluidins mit je 1 Mol.-Gew. Äthylenbromid und trockener Soda auf 140° dargestellt. — *Di-p-tolyltetrahydroglyoxalin* (III.) aus Äthylendi-p-tolyldiamin und Formaldehyd in A.; Tafeln aus A.; F. 176°; wl. in Ä., k. A.; ll. in h. A., Bzl., Aceton, Eg. — *Di-m-tolyltetrahydroglyoxalin*, $C_{17}H_{20}N_2$. Prismen; F. 100—101°; ll. in h. A., Bzl., Aceton. — Aus Äthylendi-o-tolyldiamin und Formaldehyd bildete sich ein in A. unl., dunkles Öl, aus welchem keine charakterisierbare Substanz zu isolieren war. — Durch Erhitzen von *as.*-m-Xylidin mit Äthylenbromid und Soda auf 140° entstand, neben geringen Mengen *Di-as.-m-xylylpiperazin* (IV.; Blättchen; F. 150°; zwl. in A.), das *Äthylendi-as.-m-xylyldiamin*, $(CH_3)_2C_6H_3\cdot$

$$\text{III.}\quad \begin{matrix}CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\\ |\\ CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\end{matrix}>CH_2 \qquad \text{IV.}\quad (CH_3)_2C_6H_3\cdot N<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>N\cdot C_6H_3(CH_3)_2$$

$NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2$; Nadeln; F. 71°; vgl. SENIER, GOODWIN, Proceedings Chem. Soc. **16**. 228; C. **1901**. I. 384. — Letzteres gab mit Formaldehyd wie die o-Tolylverb. ein nicht charakterisierbares Prod. — *2-Methyl-1,3-di-m-tolyltetrahydroglyoxalin* (V.) aus Äthylendi-m-tolyldiamin und Acetaldehyd; Nadeln; F. 83°; wenig beständig; wird von Salzsäure unter Abspaltung von Acetaldehyd zers. — *2-Äthyl-1,3-p-tolylhexahydropyrimidin* (VI.) scheidet sich, neben der in Ä. wl. Verb. VII. ab,

$$\text{V.}\quad \begin{matrix}CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\\ |\\ CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\end{matrix}>CH\cdot CH_3 \qquad \text{VI.}\quad CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot N(C_6H_5)\\CH_2\cdot N(C_6H_5)\end{matrix}>CH\cdot C_2H_5$$

wenn eine mit Propionaldehyd versetzte, alkoh. Lsg. von Trimethylendi-p-tolyldiamin mehrere Stunden sich selbst überlassen bleibt; weißes Pulver aus Ä. + A.; F. 98°; ll. in Ä., Bzl.; swl. in A. — *Verbindung* $(C_{20}H_{26}N_2)_2$ (VII.). Kurze Prismen aus

$$\text{VII.}\quad CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH(C_2H_5)\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\\CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH(C_2H_5)\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}>CH_2$$

Bzl.; F. 268°, nachdem bei 230° Bräunung eingetreten ist; wl. in Ä. — Auch mit Trimethylendiphenyldiamin liefert Propionaldehyd zwei durch ihre verschiedene Löslichkeit in Ä. trennbare Substanzen, die jedoch nicht völlig rein zu erhalten waren: Amorphes Pulver, F. ca. 90°, ll. in Ä. u. mkr., in Ä. wl. Prismen aus Bzl., F. 250°.

II. Einwirkung von Carbonylchlorid auf Diamine (vgl. SCHOLTZ, l. c.). *Di-o-tolyläthylendicarbaminsäurechlorid*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot Cl)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot Cl)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, aus Äthylendi-o-tolyldiamin und Phosgen in Bzl.-Toluol; Nadeln aus A.; F. 163°. — Giebt mit Na-Äthylat in A. das *Di-o-tolyläthylendiurethan*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot OC_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(COOC_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$; Krystallpulver aus A. + W.; F. 79°; sll. in A. — Aus Äthylendi-m-tolyldiamin bildet sich, neben dem in A. sll. Chlorid, der *Äthylendi-m-tolylharnstoff*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CO\end{matrix}>N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$; glänzende Blättchen; F. 146°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1504—13. 8/6. [9/5.] Chem. Inst. der Univ. Breslau.) STELZNER.

Julius Stieglitz u. **E. E. Slosson**, *Zur Konstitution der Acylhalogenalkylamide.* Für die bei der Einw. der Halogene, bezw. der unterchlorigen und unterbromigen S. auf Acylalkylamine, R·CO·NH·R′, entstehenden Acylhalogenalkylamide wird von den meisten Chemikern die Formel R·CO·NX·R′ angenommen, nur COMSTOCK hat bisher auch die tautomere Form R·C(: N·R)·OX in Betracht gezogen. Eine sichere Entscheidung darüber, ob hier in der That Stickstoffhalogenverbb. oder Analoge der Imidoäther vorliegen, schien u. a. mit Rücksicht auf eine eventuelle Aufklärung der BECKMANN'schen Umlagerung, bei welcher derartige Körper als Zwischenprodd. auftreten können, von Wichtigkeit. — Es zeigte sich, dafs die Acylhalogenaminobenzole, R·CO·NX·C_6H_5, deren Halogenatom bekanntlich so leicht in den Benzolkern wandert, mit KCN keine Cyanide, sondern unter Ersatz des Halogens durch Wasserstoff, Acylanilide, R·CO·NH·C_6H_5, liefern. Bei der Einw. von Zinkalkylen tritt ebenfalls Reduktion ein, während man eine Alkylierung erwarten durfte. — Bei Alkylierungsverss. der Acylhalogenamide, R·CO·NH·X, mit Diazomethan wurden keine Acylhalogenalkylamide erhalten; *Benzoylchloramid*, C_6H_5·CO·NH·Cl, gab mit Diazomethan *Chlorimidobenzoësäuremethylester*, C_6H_5·C(: N·Cl)·OCH_3. — Dafs die Konstitution der Arylhalogenalkylamide trotzdem der meist gebräuchlichen Formel R·CO·NCl·R′ entspricht, schliefsen die Vff. aus Folgendem: *Acetylamylamin*, CH_3CO·NH·C_5H_{11}, wird von unterchloriger S. in *Acetylchloramylamin*, CH_3CO·NCl·C_5H_{11} (scharf riechendes, nicht unzers. destillierbares, gegen Eg. und k. W. ziemlich beständiges Öl), umgewandelt, und diese selbe Verb. bildet sich bei der Einw. von Acetanhydrid auf *Amylchloramin*, C_5H_{11}·NH·Cl, in Eg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1613—16. 8/6. [2/5.] Kent. Chem. Lab. Univ. of Chicago.) STELZNER.

P. Gordan u. **L. Limpach**, *Über einige Beziehungen zwischen physikalischen Konstanten und Konstitution bei Aminoverbindungen des Benzols.* Bei der Substitution des Benzolwasserstoffs in Form- u. Acetaniliden durch Methylgruppen können 38 Verbb. erhalten werden. Diese kann man anordnen nach der Zahl ϱ der substituierenden Gruppen und ebenso nach ihren relativen Stellungen, die Art der Abhängigkeit ihrer Schmelzpunkte durch Vergleichung der experimentell bestimmten Werte erkennen und das Mittel *D* der Schmelzpunkte einer isomeren Reihe aus ϱ berechnen. Dann findet sich in jeder isomeren Reihe wenigstens ein Glied, dessen F. ganz oder nahezu identisch ist mit dem mittleren Wert, während die Schmelzpunkte der anderen Glieder nach oben und unten differieren, und zwar derart, dafs, wenn eine Verb. einen beträchtlich über *D* liegenden Schmelzpunkt hat, derjenige einer anderen Verb. derselben Reihe ebensoweit unter *D* liegt. In der Reihe der Acettoluide z. B. ist das Mittel $D = 106{,}5°$. Dieses ist der Schmelzpunkt des 1 : 2-Acettoluids (107°), während die 1 : 3-Verb. bei 65,5° (Differenz — 41,0°) u. die 1 : 4-Verb. bei 147° (Differenz + 40,5°) schm. Die Schmelzpunkte sind höher, wenn beide o-Stellungen, und niedriger, wenn m- oder m- und p-Stellungen besetzt sind. Sie scheinen hauptsächlich durch die o- oder Nachbarstellung bestimmt zu werden, eine Ansicht, welche durch die Theorie der „Invarianten" vertreten wird. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 154—55. 17/6. [15/6.].) FAHRENHORST.

A. Mouneyrat, *Verwandlung der α-Aminosäure in Phenylhydantoine.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 556—59. 20/5. — C. **1900**. II. 857. 1208.) HESSE.

R. H. Pickard u. **W. Carter**, *Reaktionen der Hydroxyoxamide.* Hydroxyoxamid und seine Monophenyl-, p-Tolyl-, α- und β-Naphtylderivate, RNH·CO·CONHOH, reagieren wie Hydroxamsäuren und liefern wie diese bei entsprechender Behandlung in quantitativer Ausbeute substituierte Biurete, Carbonyldicarbamide u. Allophanate. Vff. beschreiben die monosubstituierten Phenyl-, p-Tolyl-, α- und β-Naphtylbiurete, die analog substituierten Allophansäureäthylester u. die sym. disubstituierten Carbonyldicarbamide $CO(NHCONHR)_2$.

Das von HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 801; C. **34**. I. 865) beschriebene Acetat der Oxaldihydroxamsäure ist jedenfalls ein Diacetat. Es zeigt Säureeigenschaften; seine Lsg. in Na_2CO_3 enthält nach dem Erwärmen kleine Mengen Hydrazin. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 123. 3/6. [31/5.].) FAHRENHORST.

R. E. Doran, *Die Einwirkung von Bleithiocyanat auf die Chlorkohlensäureester. Teil II. Carboxymethyl- und Carboxyamylthiocarbamide und ihre Derivate.* Nachdem Vf. früher (J. Chem. Soc. London **69**. 324; C. **96**. I. 1226) das Carboxyäthylthiocarbamid und seine Derivate beschrieben hat, beschäftigt er sich nun mit dessen Methyl- u. Amylhomologen. Versuche, die Muttersubstanzen zu isolieren, wurden nicht gemacht, sondern hauptsächlich die Thiocarbamide, Thioharnstoffe und Thiocarbamate dargestellt. *ab-Carboxymethylphenylthiocarbamid*, $CH_3O\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$, weiße Nadeln, F. 158°. *ab-Carboxymethylbenzylthiocarbamid*, $CH_3O\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Nadeln vom F. 134°. *ab-Carboxymethyl-o-tolylthiocarbamid*, $CH_3O\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, Nadeln F. 172°. *ab-Carboxymethyl-p-tolylthiocarbamid*, $CH_3O\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, kurze Prismen, F. 158°. *ab-Carboxymethyl-α-naphtylthiocarbamid*, $CH_3O\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_{10}H_7$, Nadeln vom F. 193°. *ab-Carboxymethyl-β-naphtylthiocarbamid*, $CH_3O\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_{10}H_7$, kleine Nadeln, F. 184°. *ab-Carboxymethylmethylthiocarbamid*, $CH_3O\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$, Nadeln, F. 146°. *ab-Carboxymethyläthylthiocarbamid*, $CH_3O\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_2H_5$, Nadeln, F. 86°. *ab-Carboxymethylisobutylthiocarbamid*, $CH_3O\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_4H_9$, lange Prismen, F. 83°. *Carboxymethylthioharnstoff*, $CH_3O\cdot CO\cdot N:C(NH_2)SH$, kurze Prismen, F. 166°. *Carboxymethylpiperidylthioharnstoff*, $CH_3O\cdot CO\cdot N:C(SH)\cdot N:C_5H_{10}$, Nadeln vom F. 97°. *Carboxymethylphenylsemithiocarbazid*, $CH_3O\cdot CO\cdot NH\cdot C(SH):N\cdot NH\cdot C_6H_5$, glänzende Platten, F. 180°. *Carboxymethylthiocarbaminsäuremethylester*, $CH_3O\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot OCH_3$, Nadeln vom F. 46°. *Carboxymethylthiocarbaminsäureäthylester*, $CH_3O\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot OC_2H_5$, Nadeln, F. 83°. *Carboxymethylthiocarbaminsäurebenzylester*, $CH_3O\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot OCH_2\cdot C_6H_5$, weiße Nadeln, F. 103°.

Derivate des Carboxyamylthiocarbamids: *ab-Carboxyamylphenylthiocarbamid*, $C_5H_{11}O\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$, weiße Nadeln, F. 97—98°. *ab-Carboxyamyl-o-tolylthiocarbamid*, $C_5H_{11}O\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, weiße Nadeln vom F. 96—97°. Carboxyamylthioharnstoff wurde in zu geringer Menge erhalten, um ihn genügend zu identifizieren. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 130. 3/6. [31/5.].) FAHRENHORST.

H. Défournel, *Einwirkung des Saccharins auf Phenylhydrazinharnstoff.* Saccharin reagiert nicht mit Harnstoff, wohl aber mit Phenylhydrazinharnstoff (CAZENEUVE, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 280; C. **1901**. I. 687), wenn man zur kalt gesättigten Lsg. eines Mol. Saccharin in Holzgeist 1 Mol. Phenylhydrazinharnstoff giebt und erwärmt, bis Lsg. erfolgt; beim Erkalten krystallisiert eine schwach rosa gefärbte *Verbindung* $C_{20}H_{19}O_4N_5S$ (Formel nebenstehend), die man beim Umkrystallisieren aus Holzgeist in weißen, spröden, nicht süß schmeckenden Nadeln erhält, welche bei 98° ohne Zers. schmelzen u. sich leicht an der Luft unter Rosafärbung oxydieren.

$C_6H_5N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$
$\quad CO\cdot C_6H_4\cdot SO_2NH_2$

Versetzt man die wss. Lsg. der Verb. mit H_2SO_4 oder kocht sie längere Zeit, so spaltet sich o-Sulfaminbenzoësäure ab. (Bull Soc. Chim. Paris [3] **25**. 604—6. 5/6.. Lyon. Organ.-chem. Lab. d. med. Fakultät.) HELLE.

G. Favrel, *Wirkung der Alkylmalonsäureester auf die Diazochloride.* Eine alkoh. Lsg. von Methylmalonsäureester reagiert bei 0° auf eine wss. essigsaure Diazobenzollsg. unter Abscheidung eines gelben Öles, welches bei der Behandlung mit verd. Natronlauge zum Teil erstarrt. Beim Umkrystallisieren des fest gewordenen Anteils aus sd. A. schieden sich gelbe Nadeln von *Phenylhydrazon-α-brenztraubensäureäthyl-*

ester (Phenyl-α-azopropionsäureäthylester) vom F. 117—118° ab. Die Rk. läfst sich durch folgende Gleichung erklären:

$$C_6H_5N : N\cdot OH + (CO_2C_2H_5)_2CH\cdot CH_3 = C_6H_5NH\cdot N : C(CO_2C_2H_5)\cdot CH_3 + CO_2 + C_2H_5OH.$$

Ersetzt man das Diazobenzol durch Diazo-p-toluol, so entsteht der *p-Toluylhydrazon-α-brenztraubensäureäthylester (p-Toluyl-α-azopropionsäureäthylester)* vom F. 106—107°. Aus Diazobenzol und Äthylmalonsäureester erhält man unter den gleichen Versuchsbedingungen *Phenylhydrazon-α-buttersäure (Phenyl-α-azobuttersäure)* vom F. 151—152°, aus Diazo-o-toluol die *o-Toluylhydrazon-α-buttersäure* vom F. 148 bis 149°. — Die Alkylmalonsäureester reagieren also mit den Diazochloriden in gleicher Weise, wie die substituierten Cyanessigsäureester, wobei an Stelle der Nitrile die entsprechenden SS. oder Ester entstehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1336—38. [3/6.*].) DÜSTERBEHN.

Richard Möhlau und **Ernst Kegel**, *Zur Charakteristik der Oxyazokörper*. (Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1900**. II. 1. Hälfte. 74—76. — C. **1900**. II. 1104.) ROTH.

Richard Möhlau und **Max Heinze**, *Zur Charakteristik der Amidoazokörper*. (Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1900**. II. 1. Hälfte. 76—79. — C. **1901**. I. 1044.) ROTH.

Th. Curtius u. **A. Darapsky**, *Über Benzylazid*. *Benzylazid*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N_3$, gewonnen aus Nitrosobenzylhydrazin, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot NH_2$, durch Wasserabspaltung (vergl. CURTIUS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2562; C. **1900**. II. 896; WOHL und OESTERLIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2741; C. **1900**. II. 895) wird durch Alkalien nicht angegriffen; dafs es trotzdem die Konstitution eines Esters der Stickstoffwasserstoffsäure hat, erhellt aus seiner B. aus Stickstoffsilber u. Benzyljodid. Durch verd. Mineralsäuren wird 1 Mol. Stickstoff abgespalten und der Rest $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N\equiv$ in verschiedener Weise verändert. Es erfolgt:

1. Umlagerung zu Iminobenzaldehyd und Hydrolyse desselben zu Benzaldehyd und Ammoniak:

$$C_6H_5\cdot CH_2\cdot N\equiv \longrightarrow C_6H_5\cdot CH : NH \longrightarrow C_6H_5\cdot CHO + NH_3.$$

2. Umlagerung zu Methylanilin u. Hydrolyse desselben zu Anilin u. Formaldehyd:

$$C_6H_5\cdot CH_2\cdot N\equiv \longrightarrow C_6H_5\cdot N : CH_2 \longrightarrow C_6H_5\cdot NH_2 + CH_2O$$

(indirekte Umwandlung von Toluol in Anilin). Formaldehyd u. Anilin kondensieren sich dann gröfstenteils zu einer gelben Base (s. u. a. RAIKOW, Chem.-Ztg. **20**. 306; C. **96**. I. 1104).

3. Bildung von Benzylamin, wahrscheinlich durch Hydrolyse:

$$C_6H_5\cdot CH_2\cdot N_3 + H_2O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH_2 + N_2O.$$

4. Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure, eine Hydrolyse, die durch Alkalien nicht eintritt.

Experimentelles. Darst. des *Benzylazids*. A. Aus Benzylhydrazin. *Benzaldazin*, $C_6H_5\cdot CH : N\cdot N : CH\cdot C_6H_5$, wird zu Benzylbenzalhydrazon, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot N : CH\cdot C_6H_5$, reduziert, das mit Salzsäure gespalten wird in Benzaldehyd und Benzylhydrazin, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot NH_2$ (vgl. J. pr. Chem. [2] **62**. 90; C. **1900**. II. 668). Dichlorhydrat, $C_7H_{10}N_2\cdot 2HCl$. B. bei der Spaltung des Hydrazons mit überschüssiger Salzsäure; dicke, kurze Prismen aus A.; Zers. bei 145°; in A. zwl. Zur Gewinnung des *Nitrosobenzylhydrazins* wird reines Benzylhydrazinmonochlorhydrat in überschüss. w. Natriumnitritlsg. eingetragen. Krystalle aus W. Ausbeute 76%. Giebt mit $FeCl_3$ eine Violettfärbung. Liefert beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure *Benzylazid*,

das mit Wasserdampf abgeblasen wird. Ausbeute 82%. — B. Aus Stickstoffsilber u. Benzyljodid; die B. erfolgt in k. Ä. momentan unter Abscheidung von AgJ. Ausbeute 80,9%. Leicht bewegliches, farbloses Öl, Kp_{11}. 74°. Ist mit Ätherdämpfen flüchtig. Wird beim Kochen mit W., A. u. alkoh. Kali nicht angegriffen (Benzylchlorid giebt damit glatt Benzyläthyläther); auch Bleinitrat ist ohne Einw. Konz. Schwefelsäure reagiert explosionsartig; mit dem gleichen Volum W. verd. S. entwickelt bei gelindem Erwärmen genau 1 Mol. Stickstoff; daneben zeigt sich Formaldehyd, Benzaldehyd, Ammoniak, Anilin, Benzylanilin (getrennt durch das Carbonat) und eine gelbe, amorphe *Base*; verkohlt gegen 250° ohne F.; löst sich in Mineralsäuren mit roter Farbe; läfst sich diazotieren u. kuppeln. Dieselbe Base wurde aus Anilin u. Paraformaldehyd mit Schwefelsäure gewonnen. Benzalazid ist gegen konz. Salzsäure viel beständiger, giebt aber bei längerem Kochen damit dieselben Produkte, wie mit Schwefelsäure. (J. pr. Chem. [2] **63**. 428—44. 3/6. [April.] Heidelberg. Univ.-Lab.)

RASSOW.

Berthold Rassow, *Studien über Hydrazoverbindungen. I.* **Georg Friedel** und **Berthold Rassow**, *Die Reduktionsprodukte von o- und p-Nitrobiphenyl und die Produkte der Umlagerung der Hydrazobiphenyle.* Das von J. ZIMMERMANN beschriebene *p-Hydrazobiphenyl* (F. 247°) nimmt insofern eine Sonderstellung ein, als es gegen w. Salzsäure beständig sein soll, während alle anderen aromatischen Hydrazoverbb. sich damit entweder umlagern oder (wie das p-Dichlorhydrazobenzol) in Amin und Azoverb. spalten. Die Neuunters. klärte diese Anomalie dahin auf, dafs *p-Hydrazobiphenyl* eine äufserst leicht oxydierbare Verb. vom F. 167—168° ist, die durch w. Salzsäure zu *p-Azobiphenyl* (F. 249°) und *p-Aminobiphenyl* gespalten wird. Das von ZIMMERMANN untersuchte Prod. war demnach hauptsächlich p-Azobiphenyl, dessen Beständigkeit gegen Salzsäure einleuchtet. Das ganz gleichartige Verhalten von p,p'-Dichlorhydrazobenzol u. p,p'-Diphenylhydrazobenzol (p-Hydrazobiphenyl) ist ein neuer Beweis für die negative Natur der Phenylreste.

o-Nitrobiphenyl wird durch alkoh. Kali zu *o-Azoxybiphenyl* (F. 157—158°) reduziert, dieses liefert mit Schwefelammonium glatt *o-Hydrazobiphenyl*, F. 182°, eine ziemlich beständige Verb., die durch Eisenchlorid zu *o-Azobiphenyl* oxydiert u. durch Salzsäure zu *Diphenylbenzidin* umgelagert wird.

Experimentelles. I. Darst. von p- und o-Nitrobiphenyl. Darst. von *Biphenyl*, $C_6H_5 \cdot C_6H_5$, am besten nach GATTERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1226) aus Benzoldiazoniumsulfat durch Kupfervitriol u. Zinkstaub. Die Nitrierung in Eg. liefert glatt *p-Nitrobiphenyl*, während *o-Nitrobiphenyl* leicht ölig ausfällt und erst nach Vertreibung unveränderten Biphenyls durch Wasserdampf gut krystallisiert; F. 37°.

II. Derivate des p-Nitrobiphenyls. *p-Hydrazobiphenyl*, $C_{24}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$. B. Aus p-Nitrobiphenyl durch Zinkstaub und alkoh. Kali; Filtration und Umlösen aus Ä. in Kohlensäureatmosphäre. Aus p-Azoxybiphenyl durch alkoh. Schwefelammonium bei 115—125°. Farblose, atlasglänzende Blättchen, F. 167—169°. In W. unl., in A. u. Eg. wl., in Ä. u. Bzl. ll. Oxydiert sich, besonders in feuchtem Zustande, an der Luft momentan zu p-Azobiphenyl. Wird durch konz. Salzsäure bei 100° gespalten in p-Azobiphenyl u. p-Aminobiphenyl. *p-Aminobiphenyl*, $C_{12}H_{11}N = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. B. Aus p-Azobiphenyl durch 1 Mol. Zinnchlorür in sd. alkoh.-salzsaurer Lsg. Farblose, silberglänzende Blättchen aus W., F. 53°. In h. W. und k. organischen Mitteln ll. $C_{12}H_{11}N \cdot HCl$; farblose Blättchen; in konz. Salzsäure unl. $(C_{12}H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$; goldgelbe, silberglänzende Blättchen. $(C_{12}H_{11}N)_2 \cdot H_2SO_4$; farblose, glänzende Nädelchen, in k. W. wl. — *p-Oxybiphenyl*, $C_{12}H_{10}O = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. B. Aus p-Aminobiphenyl durch Diazotieren u. Kochen mit W. (nebenher entstehen gelbe Nadeln, F. 60—65°). Farblose Nadeln, sublimiert; F. 164—165°. — *Benzoat des p-Oxybiphenyls*, $C_{19}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$.

B. Durch Benzoylchlorid und Natronlauge. Farblose Nadeln aus verd. A., F. 147 bis 148°. — p-Aminobiphenyl liefert mit sd. Essigsäureanhydrid ein Gemisch verschiedener Verbb., das durch Lg. und verd. Methylalkohol getrennt wird. *Diacetyl-p-aminobiphenyl*, $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. Farblose Nadeln aus Lg., F. 120°. In Lg. ll. — *Acetyl-p-aminobiphenyl*, $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Farblose Krystalle aus verd. Holzgeist, F. 170—171°. In Aceton und Holzgeist sll. Außerdem entsteht eine Verb. F. 148° (Acetat?). — *Dibiphenylthioharnstoff*, $(C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CS$. B. Durch CS_2 und Natronlauge. Kleine, glänzende Blättchen aus Amylalkohol, F. 227,5°. In W. u. Bzl. unl., in Eg. wl.

III. Derivate des o-Nitrobiphenyls. *o-Azoxybiphenyl*, $C_{24}H_{18}ON_2$ = $(C_6H_5)^2 \cdot C_6H_4{-}N^1{-}N^1{-}C_6H_4 \cdot (C_6H_5)^2$ (die beiden N durch O verbunden). Darst. Aus o-Nitrobiphenyl durch überschüssiges alkoh. Kali neben einem braunen, amorphen Körper; Ausbeute 55,8% der Theorie. Große, gelbe Krystalle aus Aceton, F. 157—158°. In A., Ä., Essigester, Chlf., PAe. ll. — *o-Hydrazobiphenyl*, $C_{24}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$. B. Aus o-Azoxybiphenyl durch alkoh. Schwefelammonium bei 110—125°. Farblose Nadeln aus A., F. 182°. In k. A. wl. Färbt sich an der Luft allmählich rosa. — *m,m'-Diphenylbenzidin*, $H_2N \cdot C_6H_3(C_6H_5) \cdot C_6H_3(C_6H_5) \cdot NH_2$. B. Aus o-Hydrazobiphenyl durch Salzsäure bei 100°. Große, glänzende Blätter aus A. durch W., F. 151°. In organischen Mitteln ll. (Darst. auch aus o-Azoxybiphenyl durch Zinnchlorür in sd. A.). $C_{24}H_{20}N_2 \cdot 2HCl$; große, sternförmig gruppierte Nadeln aus Salzsäure; in W. wl. $(C_{24}H_{20}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$; gelbe Blättchen. — *Diacetyldiphenylbenzidin*, $C_{28}H_{24}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(C_6H_5) \cdot C_6H_3(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. B. Nicht durch Kochen mit Acetylchlorid (dabei entstehen Acetate?, F. 224—227°), aber durch Thioessigsäure bei 100°. Farblose Nadeln aus verd. A., F. 245—246°. — Die Darst. des Diphenylbiphenyls gelang nicht. Mit CS_2 entsteht aus Diphenylbenzidin ein *cyklischer Thioharnstoff*, gelbe Krystallm., F. 195—196°, in allen Mitteln unl. — *o-Azobiphenyl*, $C_{24}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$. B. Aus der Hydrazoverb. durch Eisenchlorid in sd. A. Purpurrote Nadeln aus A., F. 144,5°. (J. pr. Chem. [2] **63**. 444 bis 465. 3/6. Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab.) RASSOW.

Th. Posner, *Zur Kenntnis der Disulfone. VI. Über Sulfonalderivate ungesättigter Ketone.* Vf. hat im Anschluß an seine früheren Arbeiten (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1239. 2749. 2801. **33**. 2983; C. **99**. I. 1274. II. 999. 1055. **1900**. II. 1208). Die Einw. vom Merkaptan auf ungesättigte Ketone studiert, um den Einfluß einer oder mehrerer doppelten Bindungen im Molekül auf die Reaktionsfähigkeit der Ketogruppe u. das Verhalten zweier doppelt gebundener Kohlenstoffatome gegen Merkaptan zu untersuchen. In den Kreis der Unters. wurden von aliphatischen Ketonen Mesityloxyd, $(CH_3)_2C : CH \cdot CO \cdot CH_3$, und Phoron, $(CH_3)_2C : CH \cdot CO \cdot CH : C(CH_3)_2$, von aromatischem Benzylidenaceton, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$, Dibenzylidenaceton, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, Benzylidenacetophenon, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, u. Dypnon, $(C_6H_5)C(CH_3) : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, gezogen. Es zeigte sich, daß das Verhalten der Ketogruppe durch die Anwesenheit doppelter Bindungen nicht beeinflußt wird. Sie reagierte in allen Fällen mit Merkaptan in gewohnter Weise unter B. von Merkaptolen, welche sich leicht zu Disulfonen oxydieren ließen. Nur bei dem Benzalacetophenon wurde eine Rückbildung der Ketogruppe bei der Oxydation des Merkaptols beobachtet.

Ganz anders dagegen ist das Verhalten doppelt gebundener Kohlenstoffatome gegen Merkaptan. In den einfach ungesättigten Ketonen reagiert die doppelte Bindung analog den Beobachtungen, welche Vf. früher bei doppelten Bindungen zwischen Kohlenstoff und Stickstoff gemacht hat, addierend unter B. von Trisulfonen nach der Gleichung:

$$\overset{X}{\underset{J}{}}{>}C:CH\cdot CO\cdot CH_3 + 3C_2H_5\cdot SH = \overset{X}{\underset{J}{}}{>}CH\cdot CH(SC_2H_5)\cdot C(SC_2H_5)_2\cdot CH_3 + H_2O.$$

$$\overset{X}{\underset{J}{}}{>}CH\cdot CH(SC_2H_5)\cdot C(SC_2H_5)_2\cdot CH_3 + 3O_2 =$$

$$\overset{X}{\underset{J}{}}{>}CH\cdot CH(SO_2C_2H_5)\cdot C(SO_2C_2H_5)_2\cdot CH_3.$$

In den doppelt ungesättigten Ketonen dagegen bleiben die Doppelbindungen bei der Einw. von Merkaptan völlig intakt, und es reagiert die Ketogruppe in normaler Weise unter B. von zweifach ungesättigten Disulfonen. Ein Unterschied zwischen aliphatischen und aromatischen Ketonen trat bei diesen Rkk. nicht hervor. Die erhaltenen ungesättigten Disulfone reagieren bei längerer Einw. von Brom unter B. von Substitutionsprodd., welche wahrscheinlich durch Addition von zwei Atomen Br u. darauf folgende Abspaltung eines Moleküls HBr entstanden sind. Die Additionsfähigkeit doppelter Bindungen scheint durch die Nachbarschaft von Sulfongruppen zwar nicht aufgehoben, aber doch geschwächt zu werden.

Mesityloxyd. Durch Einw. von gasförmiger HCl auf ein Gemisch von Mesityloxyd und Äthylmerkaptan entsteht *3,4,4-Trithioäthyl-2-methylpentan (Mesityloxydsesquimerkaptol)*, ein leichtes Öl, das durch $KMnO_4$ zu *3,4,4-Triäthylsulfon-2-methylpentan (Mesityloxydtrisulfon*, $C_{12}H_{26}O_6S_3 = CH_3\cdot C(SO_2C_2H_5)_2\cdot CH(SO_2C_2H_5)\cdot CH\cdot (CH_3)_2$, oxydiert wird. Letzteres krystallisiert aus h. W. in rhombischen, stark doppelbrechenden Krystallen, F. 100°. Zl. in A., wl. in k. W. Brom wirkt auf das Trisulfon auch bei langem Stehen in Eg.-Lsg. nicht ein. **Phoron.** Aus *4-Dithioäthyl-2,6-dimethylhepta-2,5-diën (Phoronmerkaptol)*, $(CH_3)_2C:CH\cdot C(SC_2H_5)_2\cdot CH\cdot C(CH_3)_2$, einem schwach gefärbten Öl, entsteht bei der Oxydation *4-Diäthylsulfon-2,6-dimethylhepta-2,5-diën (Phorondisulfon)*, $(CH_3)_2C:CH\cdot C(SO_2C_2H_5)_2\cdot CH\cdot C(CH_3)_2$, Krystalle aus A. vom F. 101°, ll. in h. A., swl. in W. Diese Verb. reagiert bei mehrtägigem Stehen mit Br in Eg.-Lsg. unter B. von *Dibromphorondiäthylsulfon*, $C_{13}H_{22}O_4S_2\cdot Br_2$, dessen Entstehung wahrscheinlich auf die Addition von 4 Atomen Br u. daraufolgende Abspaltung von 2 Molekülen HBr zurückzuführen ist. Unter dieser Annahme besitzt es die Konstitution $(CH_3)_2C:CBr\cdot C(SO_2C_2H_5)_2\cdot CBr:C(CH_3)_2$. Es bildet Krystalle aus absolutem A. vom F. 139—140°.

Monobenzylidenaceton. Diese Verb. kondensiert sich mit Merkaptan in Eg.-Lsg. unter Einw. von Chlorzink zu *2,2,3-Trithioäthyl-4-phenylbutan (Benzylidenacetonsesquimerkaptol)*, $CH_3\cdot C(SC_2H_5)_2\cdot CH(SC_2H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$, welches oxydierbar ist zu *2 2,3-Triäthylsulfon-4-phenylketon (Benzylidenacetontrisulfon)*, $C_{16}H_{26}S_3O_6 = CH_3\cdot C(SO_2C_2H_5)_2\cdot CH(SO_2C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$, Nadeln aus A. vom F. 154°, zwl. in k. A., unl. in W., welche von Br nicht angegriffen werden. **Dibenzylidenaceton.** *3-Dithioäthyl-1,5-diphenylpenta-1,4-diën (Dibenzylidenacetonmerkaptol)*, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(SC_2H_5)_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$, wird durch $KMnO_4$ oxydiert zu *3-Diäthylsulfon-1,5-diphenylpenta-1,4-diën (Dibenzylidenacetondisulfon)*, $C_{21}H_{24}S_2O_4 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(SO_2C_2H_5)_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$, einem mikrokrystallinischen Pulver aus A. vom F. 142°, sll. in h. A., swl. in W. Läfst man auf diese Verb. Brom wirken, so reagiert nur eine Doppelbindung unter B. von *Monobromdibenzylidenacetondiäthylsulfon*, $C_{21}H_{23}\cdot O_4S_2Br$, welches aus A. in weifsen Nädelchen vom F. 173° krystallisiert.

Benzylidenacetophenon. Das auf gewöhnlichem Wege dargestellte, *1,1,2-Trithioäthyl-1,3-diphenylpropan (Benzylidenacetophenonsesquimerkaptol)*, $C_{21}H_{28}S_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(SC_2H_5)\cdot C(SC_2H_5)_2\cdot C_6H_5$, zeigt bei der Oxydation ein besonderes Verhalten, indem ein Teil zum normalen Trisulfon oxydiert wird, ein anderer dagegen unter Rückbildung der Ketogruppe in ein Monosulfon übergeht. Beide Verbb. lassen sich durch Krystallisation und A. trennen, worin das Monosulfon schwer, das Trisulfon ll. ist. *1,1,2-Triäthylsulfon-1,3-diphenylpropan (Benzylidenacetophenontrisulfon)*, $C_{21}H_{28}S_3O_6 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(SO_2C_2H_5)\cdot C(SO_2C_2H_5)_2\cdot C_6H_5$, krystallisiert aus wenig

verd. A. in langen Nadeln vom F. 125°. *2-Äthylsulfon-1,3-diphenylpropan-1-al (Benzylidenacetophenonketomonosulfon)*, $C_{17}H_{18}O_3S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(SO_2C_2H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$, bildet aus A. weiſse, seidige Nadeln vom F. 156°, zwl. in k. W. und k. A., ll. in h. A. Diese Verb. bildet das Hauptprod. der Oxydation und entsteht um so reichlicher, je gröſser durch unzureichende Kühlung und Zusatz verd. H_2SO_4 die Möglichkeit hydrolysierender Wirkung der $KMnO_4$-Lsg. gemacht wird.

Dypnon. Die Verb. kondensiert sich mit Merkaptan nur unter Einw. von Chlorzink. *1,1,2-Trithioäthyl-1,3-diphenylbutan (Dypnonsesquimerkaptol)*, $C_{22}H_{30}S_3 = (C_6H_5)CH(CH_3)\cdot CH(SC_2H_5)\cdot C(SC_2H_5)_2\cdot C_6H_5$, bildet ein Öl, welches durch $KMnO_4$ oxydiert wird zu *1,1,2-Triäthylsulfon-1,3-diphenylbutan (Dypnontrisulfon)*, $C_{22}H_{30}\cdot S_3O_6 = (C_6H_5)CH(CH_3)\cdot CH(SO_2C_2H_5)\cdot C(SO_2C_2H_5)_2\cdot C_6H_5$. Die Verb. bildet farblose Nadeln aus A. vom F. 120—120,5°, welche in k. W. unl. sind. Ein Nebenprod. konnte hier nicht isoliert werden. Vf. beabsichtigt, die Unterss. fortzusetzen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1395—1405. 8/6. [26/4]. Greifswald. Univ.-Lab.) FAHRENHORST.

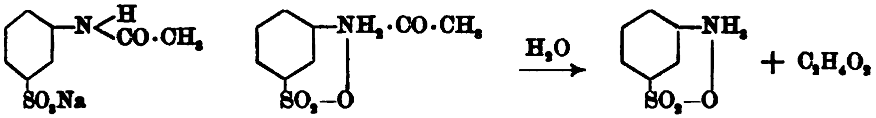
W. Autenrieth u. R. Hennings, *Über schwefelhaltige cyklische Verbindungen.* Nachdem von AUTENRIETH u. WOLFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1368. 1375; C. **99**. II. 33. 34) eine Reihe sechsgliederiger, cyklischer Verbb. beschrieben worden sind, welche Derivate des Tetramethylen-1,3-disulfids (I.) darstellen, haben die Vff. jetzt Verbb. mit einem siebengliedrigen, schwefelhaltigen Ringsystem erhalten, indem sie zwischen o-Xylylensulfhydrat, $C_6H_4(CH_2\cdot SH)_2$, und Aldehyden, bezw. Ketonen vermittelst HCl-Gas eine Kondensation herbeiführten. Diese Xylylenmerkaptale, bezw. Merkaptole sind entsprechend der Formel II. konstituiert und können mittels Permanganat u. Schwefelsäure zu den entsprechenden Disulfonen (Formel III.) oxydiert werden. Letztere sind gegen kochende Kalilauge beständig.

I.	II.	III.
$CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot S}{CH_2\cdot S}>CH_2$	$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot S}{CH_2\cdot S}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{H(R)}$	$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot SO_2}{CH_2\cdot SO_2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{H(R)}$

o-Xylylensulfhydrat, $C_6H_4(CH_2\cdot SH)_2$, besitzt entgegen der Angabe von KÖTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 729) einen aromatischen Geruch. Es ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig. Das Pb-Salz, $C_8H_8S_2\cdot Pb$, bildet ein gelbes, amorphes, unl. Pulver. — *Cyklo-o-xylylen-1,3-dithio-2-dimethylmethylen (o-Xylylenmerkaptol des Acetons)*, $C_6H_4(CH_2\cdot S)_2:C(CH_3)_2$. B. Man löst 1 Mol.-Gew. o-Xylylensulfhydrat in etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Aceton und leitet durch die Lsg. kurze Zeit HCl-Gas. Auf Zusatz von W. scheidet sich das Kondensationsprod. in festem Zustande ab. Aus A. krystallisiert, bildet es eine weiche aus Blättern bestehende Krystallmasse, die in A., Ä., Chlf. und Bzl. leicht, in PAe. schwerer l. ist. — *Cyklo-o-xylylen-1,3-disulfon-2-dimethylmethylen*, $C_6H_4(CH_2\cdot SO_2)_2:C(CH_3)_2$. Weiſses Krystallpulver. F. über 300°. Swl. — *Cyklo-o-xylylen-1,3-dithio-2-phenylmethylen (o-Xylylenmerkaptal des Benzaldehyds)*, $C_6H_4(CH_2\cdot S)_2:CH\cdot C_6H_5$. Weiſse Nadeln aus A. F. 170°; zll. in Aceton, Bzl., Chlf., Ä. und h. A. — *Cyklo-o-xylylen-2-phenylmethylen-1,3-disulfon*, $C_6H_4(CH_2\cdot SO_2)_2:CH\cdot C_6H_5$. Weiſse Prismen und Nädelchen aus A. F. weit über 300° (unter Zers.); l. in siedendem Aceton, wl. in A., sonst fast unl. Sehr beständig gegen konz. Schwefelsäure und gegen siedende Kalilauge. Beim Kochen mit gesättigtem Bromwasserstoff entsteht *Cyklo-o-xylylen-2-brom-2-phenylmethylen-1,3-disulfon*, $C_6H_4(CH_2\cdot SO_2)_2:CBr\cdot C_6H_5$. Blättchen aus Aceton, die bei 268° unter Zers. schm., l. in A., Chlf., Bzl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1772—78. 22/6. [25/5.] Freiburg i. B. Med. Abteil. d. Univ.-Lab.) PRAGER.

A. Piutti, *Über die Derivate von Aminophenolen mit Anhydriden und zweibasischen Säuren.* Vf. wünscht sich durch die Ankündigung ausgedehnter Arbeiten, welche demnächst erscheinen sollen, dies Gebiet zu reservieren. (Gaz. chim. ital. **31**. I. 375—76. Neapel. Chem. Pharm. Univ.-Inst.) FROMM.

R. Gnehm u. Th. Scheutz, *Über alkylierte Amidobenzolsulfosäuren und Metaamidophenole.* Während Dialkylmetanilsäuren vielfach als Ausgangsmaterialien für Rhodamine untersucht worden sind, ist über *Monoalkylmetanilsäuren* u. *Alkylbenzylmetanilsäuren* wenig bekannt. Vff. haben diese Verbb. durch Alkylierung von Metanilsäure und Sulfonierung von Alkylanilin hergestellt, haben sie sodann benzyliert, u. durch Kalischmelze die zugehörigen Phenole dargestellt. Diese geben mit Phtalsäureanhydrid Dialkylrhodamine. I. *Über Alkylierung der Metanilsäure.* Freie Metanilsäure wird von CH_3J und sd. Holzgeist nicht verändert. Aus dem Natriumsalz entsteht durch dieselben Reagenzien ein nicht genauer untersuchtes Alkylderivat. — *Acetmetanilsäure*, $C_8H_9O_4NS$. B. In Form der Salze aus metanilsauren Salzen durch Acetanhydrid, am besten unter Druck bei 140°. Die freie S. zerfällt unter B. von Essigsäure. Der Unterschied im Verhalten der S. und der Salze bestätigt die Annahme verschiedener Konstitution für die Amidosulfosäuren und ihre Salze:



Acetmetanilsaures Natrium, $Na \cdot C_8H_8O_4NS + 2H_2O$. Lange, farblose Nadeln aus W. F. 184—185°. In h. W. sll., in A. wl., in Ä. unl. — $Ba(C_8H_8O_4NS)_2 + 2H_2O$. Glänzende, farblose Nadeln aus W. Zers. über 300°. Löslichkeit wie beim Na-Salz. Die Alkylierung des Natriumsalzes geschieht nur unter Druck und gleichzeitiger Abspaltung der Acetylgruppe.

II. *Über das Sulfieren der Monoalkylaniline.* Über die Konstitution der von Smyth (Ber. Dtsch. chem. Ges. 7. 1237) und Mundelius (Ber. Dtsch. chem. Ges. 7. 1350) hergestellten Methylanilinsulfosäuren ist nichts bekannt. Vf. fand, daſs Alkylaniline mit stark überschüssiger hochprozentiger Schwefelsäure bei niederer Temperatur hauptsächlich m-Säure bilden, daneben entsteht eine isomere p-(?)-Säure, die bei höherer Temperatur das einzige Prod. bildet. — *Monomethylanilin* wird erst mit 2 Tln. Oleum (25%ig.), dann mit 3 Tln. Oleum (75%) versetzt, wobei die Temperatur unter 50° bleiben muſs, und dann Tage lang stehen gelassen. Die durch das Ba-Salz isolierten Sulfosäuren werden durch fraktionierte Abscheidung aus W. in Nadeln der m-Verb. und ll. Tafeln der isomeren Verb. getrennt. *Monomethylmetanilsäure*, $C_7H_9O_3NS = C_6H_4(SO_3H)^1 \cdot N^3HCH_3$. Lange, weiſse Nadeln aus W. Zers. bei 285—290°. In A. und Ä. unl., 100 Tle. W. von 15° lösen 7,63 Tle. S. Reagiert nicht mit Lignin. $Na \cdot C_7H_8O_3NS$. Weiſses Krystallpulver; in W. ll., in A. und Ä. unl. $Ba \cdot (C_7H_8O_3NS)_2$. Weiſses, krystallinisches Pulver; in W. ll. — *Tafelförmige (p?)-Methylanilinsulfosäure*, $C_7H_9O_3NS$. Farblose, ziemlich groſse Tafeln, ähnlich der Sulfanilsäure. Zers. bei 244°. In A. und Ä. unl.; 100 Tle. W. lösen bei 13° 28,4 Tle. S. $Na \cdot C_7H_8O_3NS + 3H_2O$. Farblose Tafeln; in W. zl. $Ba \cdot (C_7H_8O_3NS)_2 + H_2O$. Weiſse Krystalle. In W. weniger l. als das Na-Salz.

Monoäthylanilin liefert bei der Sulfonierung 45—50% der Theorie Monosulfosäuren. *Monoäthylmetanilsäure*, $C_8H_{11}O_3NS = C_6H_4(SO_3H)^3N^1H \cdot C_2H_5$. Schneeweiſse, schöne Nadeln aus W. Zers. bei 294°. 100 Tle. W. von 13° lösen 2,03 Tle. S. K = 0,0158. $Na \cdot C_8H_{10}O_3NS + 2H_2O$; silberglänzende, weiſse Blättchen aus W. durch A. und Ä. In W. zll. $Ba \cdot (C_8H_{10}O_3NS)_2$; krystallinische M. In W. sll. — *Tafelförmige p(?)-Äthylanilinsulfosäure*, $C_8H_{11}O_3NS$. Tafeln aus W. Zers. bei 258°. K = 0,0126. 100 Tle. W. lösen bei 13° 10,4 Tle. S. $Na \cdot C_8H_{10}O_3NS + 3H_2O$; gut ausgebildete Tafeln oder Prismen aus W. In W. ll. $Ba \cdot (C_8H_{10}O_3NS)_2 + H_2O$; wasserhelle Tafeln. $Ag \cdot C_8H_{10}O_3NS + H_2O$; graue, glänzende Tafeln. In Wasser wenig löslich.

III. *Über Alkylbenzylmetanilsäuren und deren Salze.* Die Benzylierung der

monoalkylmetanilsäuren Salze erfolgt in h. wss. Lsg. durch Benzylchlorid u. NaOH oder $Ba(OH)_2$; die Natriumsalze müssen event. durch Kochsalz abgeschieden werden, die Bariumsalze krystallisieren gut. *Methylbenzylmetanilsäure*, $C_{14}H_{15}O_3NS + H_2O = C_6H_4(SO_3H)^3\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_5 + H_2O$. Farblose Nadeln. 100 Tle. W. von 98,5° lösen 32,55 Tle. S. $Na\cdot C_{14}H_{14}O_3NS + 2H_2O$. Blättchen oder Nadeln aus W., Krystallkörner aus A. In W. und organischen Mitteln l. $Ba\cdot(C_{14}H_{14}O_3NS)_2 + 3H_2O$; glänzende, weifse Schuppen aus W. — *Äthylbenzylmetanilsäure*, $C_{15}H_{17}O_3NS = C_6H_4(SO_3H)\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Öl. $Na\cdot C_{15}H_{16}O_3NS$. Krystalle aus A. In W., A. etc. l. $Ba(C_{15}H_{16}O_3NS)_2 + 3H_2O$; nadelförmige Prismen aus W. 100 Tle. W. von 98,5° lösen 0,285 Tle.

IV. *Über alkylierte m-Amidophenole.* Die Darst. der Alkylamidophenole durch Kalischmelze soll bei möglichst niederer Temperatur ausgeführt werden; sie verläuft langsamer als bei der Metanilsäure selbst. *Methyl-m-amidophenol*, $C_7H_9ON = C_6H_4\cdot(OH)^1\cdot N^3H\cdot CH_3$. B. Aus Methylmetanilsäure und Kali bei 200—220° unter gutem Rühren. Erstarrendes Öl. Kp_{12}. 170°. In h. W., A., Ä., Bzl. ll., in Essigester sll. Giebt mit Phtalsäureanhydrid ein gelbstichiges Rhodamin. — *Äthyl-m-amidophenol*, $C_8H_{11}ON = C_6H_4(OH)\cdot NH\cdot C_2H_5$. B. Wie bei der Methylverb. Farbloses Krystallpulver. F. 62°. Kp_{12}. 176°. In h. W., A., Ä., Bzl. u. Toluol l., in Chlf. u. Essigester ll., in Lg. wl. — *Äthylbenzyl-m-amidophenol*, $C_{15}H_{17}ON = C_6H_4(OH)\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. B. Aus äthylbenzylmetanilsaurem Natrium durch schmelzendes Kali bei 240—260°; Ausbeute 60% der Theorie. Allmählich erstarrendes braunes Öl. In A., Ä., Bzl. l., in Essigester und Chlf. ll., in W. wl.

V. *Über Äthyl- und Äthylbenzylrhodamin. Phtaleïn des Äthyl-m-amidophenols*, $C_{23}H_{24}O_3N_2$. B. Durch Phtalsäureanhydrid bei 180°; Ausziehen der Schmelze mit sd. 1% Salzsäure. Farblose, in W. und Bzl. wl., in A. ll., Chlorid, grünglänzende, prächtig schimmernde Nadeln, in W. mit roter Farbe und orange Fluoreszenz löslich. Der Carboxylester ist der Hauptbestandteil des Rhodamins G. — *Phtaleïn des Äthylbenzyl-m-amidophenols*, $C_{38}H_{34}O_3N_2$. B. Aus Äthylbenzyl-m-amidophenol u. Phtalsäureanhydrid bei 170—180°; Extraktion der mit Ammoncarbonat vermischten Schmelze mit Toluol. In Bzl. und Toluol fast farblos l. Salzsaures Salz braunrotes, grünglänzendes Pulver; in W. wl., in A. ll. mit karmoisinroter Farbe u. gelber Fluoreszenz.

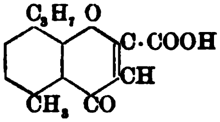
VI. *Über Nitrierung des Äthylbenzylanilins.* Salpetersäure liefert mit Alkylanilinen m- und p-Nitroderivate mit Benzylidenanilin nur p-Nitroderivat; wie letzteres verhält sich das Äthylbenzylanilin. *p-Nitroäthylbenzylanilin*, $C_{15}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4\cdot(NO_2)\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. B. In konz. Schwefelsäure durch 1 Mol. HNO_3 bei 0—+5°. Grofse, warzenförmige, rote Krystalle aus Ä. In W. wl., in organischen Mitteln ll. Giebt mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid einen blauen Farbstoff. (J. pr. Chem. [2] **63**. 405—27. 3/6. [25/3.] Zürich. Techn.-chem. Lab. d. Polytechnikums.) RASSOW.

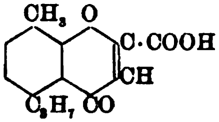
S. **Ruhemann**, *Kondensation von Phenolen mit Estern der Acetylenreihe V. Homologe der Benzo-γ-pyrone.* Vf. hat in Fortsetzung seiner Unterss. das Verhalten der Chlorfumar- und Phenylpropiolsäureester zu Thymol und Carvakrol studiert. Von neuen Verbb. stellte er dar *β-Thymoxyzimmtsäureäthylester* (I.), die entsprechende *Säure* (Zersetzungspunkt 138°) und *β-Thymoxystyrol* (II.). Bei der Einw. von Thymol

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C : CH\cdot COOC_2H_5 \\ \quad\;\; | \\ (1)\,O\cdot C_6H_3 < \begin{array}{l} C_3H_7\ (2) \\ CH_3\ (5) \end{array} \end{array} \qquad\qquad \text{II.}\quad \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)(C_3H_7) \\ \qquad\quad \| \\ \qquad\; CH_2 \end{array}$$

auf Chlorfumarsäureäthylester entsteht *Thymoxyfumarsäureäthylester*. Die bei der Verseifung erhaltene entsprechende *Säure* schm. bei 215° unter Gasentwickelung und kondensiert sich unter der Einw. von konz. H_2SO_4 zu *5-Methgl-8-propyl-1 : 4-benzopyron-2-carbonsäure* (III.) Aus Carvakrol und Chlorfumarsäureäthylester entsteht analog der

Carvakroxyfumarsäureäthylester. Die daraus erhaltene *Carvakroxyfumarsäure* geht durch konz. H_2SO_4 über in *5-Propyl-8-methyl-1:4-benzopyron-2-carbonsäure* (IV.).

III. 

IV. 

Die letztere Verb. schm. bei 237—238° unter Zers. und liefert beim Erhitzen unter Abspaltung von CO_2 *Propylmethyl-1:4-benzopyron* vom F. 59—60°. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 155—56. 17/6. [15/6.].) FAHRENHORST.

P. Cazeneuve, *Über die Konstitution der gemischten Kohlensäureester der Alkohole und Phenole.* Die beiden OH-Gruppen der Kohlensäure $CO(OH)_2$ sind nicht identisch, die eine (a) hat alkoh., die andere (b) sauren Charakter. Im neutralen Äthylcarbonat, $CO(OC_2H_5)_2$, ist daher die Gruppe b leichter verseifbar, als die Gruppe a. — Piperidin reagiert bekanntlich auf das neutrale Phenylcarbonat, $CO(OC_6H_5)_2$, augenblicklich unter B. von Phenolpiperidinurethan, $CO(OC_6H_5)(NC_5H_{10})$ (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 80; C. **98**. I. 257). Da nun bei der Einw. von Piperidin auf alle untersuchten gemischten Kohlensäureester, wie Vf. fand, stets die aromatische Gruppe abgespalten wurde, und das aliphatische Urethan entstand, so ist der aromatische Rest des gemischten Esters mit der OH-Gruppe (b) der Kohlensäure, als der am leichtesten verseifbaren, verbunden. — Bei der Einw. von $COCl_2$ auf A. in der Kälte entsteht zunächst $C_2H_5O\cdot CO\cdot Cl$. Es mufs aus dem vorher erwähnten Grunde das in der b-Stellung befindliche Cl mit dem A. in Rk. getreten sein. Läfst man nun auf das Chloroxycarbonat Phenolnatrium einwirken, so entsteht der gemischte Ester $CO(OC_2H_5)(OC_6H_5)$, in dem der aliphatische Rest der Darst. gemäfs die saure (b) Gruppe vorstellen müfste. Da jedoch bei der Einw. des Piperidins das aliphatische Urethan entsteht, so mufs bei der B. des gemischten Esters eine Wanderung der beiden Gruppen im Mol. eingetreten sein. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 632—36. 20/6.) DÜSTERBEHN.

P. Brenans, *Über einige Jodderivate des Phenols.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 629—32. — C. **1901**. I. 1004.) DÜSTERBEHN.

L. Spiegel und **S. Sabbath**, *Über einige Äther des p-Aminophenols und deren Harnstoffderivate.* Die von den Vff. neu dargestellten Homologen des *Phenetidins* erwiesen sich sämtlich als stark giftig, und auch die Harnstoffderivate liefsen sich nicht therapeutisch verwerten, da sie nicht den süfsen Geschmack des p-Phenetol- und p-Anisolharnstoffs besafsen. — Zur Darst. der p-Aminophenoläther bereiteten Vff., meist nach dem Verf. von RIESS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **3**. 780), die entsprechenden Äther des p-Nitrophenols und reduzierten dieselben zumeist durch Zinn und Salzsäure. Die Harnstoffderivate gewannen Vff. nach DRP. 76596, wobei allerdings meist mono- und disubstituierte Harnstoffe neben einander entstehen, doch läfst sich durch Regelung der Temperatur die Rk. so leiten, dafs eines der beiden Prodd. überwiegt, zudem ist die Trennung beider Prodd. leicht zu bewerkstelligen.

Experimenteller Teil. *p-Nitrophenolpropyläther*, $NO_2\cdot C_6H_4O\cdot C_3H_7$. B. Beim 6-stündigen Erhitzen von 25 g Propylbromid, 30 g p-Nitrophenolkalium (zuvor bei 130° getrocknet) und 25 g 16°/₀ig. A. im Autoklaven auf 170—180°. Nach dem Erkalten und Verjagen des A. extrahiert man mit Ä., schüttelt die äth. Lsg. wiederholt mit schwach alkal. W. aus, trocknet über Chlorcalcium und destilliert den Ätherrückstand schliefslich mit Wasserdampf. Schwach rötlich gefärbtes Öl von angenehm äth. Geruch, E. unter —20°, Kp. 285—287° unter geringer Zers., fast unl. in W., ll. in den üblichen organischen Solvenzien. Liefert bei der Reduktion in

alkoh. Lsg. durch Zinn und Salzsäure zunächst unter Kühlung, alsdann unter Erwärmen im Wasserbade, den *p-Aminophenolpropyläther*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_3H_7$, farbloses, an der Luft sich sehr bald schwach rötlich färbendes Öl, schon bei 80° sich teilweise zers., fast unl. in W., ll. in organischen Solvenzien, mit Wasserdämpfen flüchtig. Sein Chlorhydrat, $C_9H_{13}ON \cdot HCl$, entsteht beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die äth. Lsg. der Base. Aus der alkoh. Lsg. krystallisiert es nach Zusatz von viel Ä. in konzentrisch gruppierten Nadeln, F. 171°, schon beim Erhitzen auf 100° teilweise dissociierend, ll. in W. und A., unl. in Ä. u. Bzl. Chloroplatinat, $(C_9H_{13}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$. B. Auf Zusatz von $PtCl_4$ zur konz. Lsg. des Chlorhydrats. Mikroskopische Nädelchen, die sich beim Erhitzen mit W. oder A. zers. Pikrat, aus h. W. goldgelbe Nadeln, die bei 162° sich schwärzen, aber erst bei 176° klar geschm. sind; zwl. in h. W., ll. in A. und Ä. — *p-Propyloxyphenylcarbamid*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_3H_7$. B. Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 g salzsaurem p-Aminophenolpropyläther, 0,7 g Harnstoff und 25 ccm W. auf dem Wasserbade. Aus der h. filtrierten Lsg. farblose Blättchen, die von etwas nebenbei gebildetem Diarylharnstoff durch wiederholtes Umkrystallisieren aus W. befreit werden. F. 147°; fast unl. in k. W., Lg. und SS., l. in sd. W., ll. in organischen Solvenzien. — *Di-p-propyloxydiphenylcarbamid*, $CO(NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_3H_7)_2$. B. Beim Erwärmen von 5 g salzsaurem p-Aminophenolpropyläther, 3 g Harnstoff und 20 ccm W. in einem mit Kühlrohr versehenen Kölbchen auf 120—125° im Ölbade, wobei ein zu langes Erhitzen zu vermeiden, da leicht Zers. eintreten kann, erkenntlich an der Abscheidung eines weißen Pulvers. Zur Beseitigung des Monoarylharnstoffs kocht man die Schmelze wiederholt mit h. W. aus. Aus 70%ig. A. unter Zusatz von Tierkohle farblose, seidenglänzende Nadeln F. 201°, unl. in W., swl. in k. A., ll. in anderen organischen Solvenzien. — *p-Propyloxyphenylthiocarbamid*, $NH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_3H_7$. B. Beim Abdampfen einer wss. Lsg. äquimolekularer Mengen des salzsauren p-Aminophenolpropyläthers u. von Ammoniumrhodanat auf dem Wasserbade bis zur Trockene. Das mit wenig k. W. gewaschene, aus 60%ig. A. unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisierte Rk.-Prod. bildet farblose Nadeln, F. 158°, zwl. in W., ll. in A., Ä. und Bzl. — *p-Nitrophenolallyläther*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_3H_5$. B. Analog der des Propyläthers. Zur Befreiung vom unveränderten Allyljodid verwirft man das zuerst mit H_2O-Dampf übergehende Destillat, oder bringt das ölige Rohprod. durch Abkühlen zum Erstarren. Nadelförmige Krystalle von eigentümlich lauchartigem Geruch, F. 36°, ll. in organischen Solvenzien. Liefert durch Reduktion den *p-Aminophenolallyläther*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_3H_5$, schwach rötlichgelb gefärbtes Öl. Sein Chlorhydrat, $C_9H_{11}ON \cdot HCl$, wurde durch Versetzen der Base mit der entsprechenden Menge konz. HCl erhalten und aus der alkoh. Lsg. durch Ä. gefällt. Farblose, krystallinische M., F. 205°, dissociiert aber teilweise schon bei 80°. Chloroplatinat, schwach gelb gefärbter, nicht krystallinischer Nd.; Pikrat, aus h. W. dunkelgelbe Nädelchen, F. 164°. — *p-Allyloxyphenylcarbamid*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_3H_5$. B. Analog der Propylverb. Aus W. farblose feine Nädelchen, F. 154°, fast unlöslich in kaltem Wasser, ll. in heißem Wasser u. in A; Ä., Bzl. u. Aceton. *Di-p-allyloxyphenylcarbamid*, F. 211°, unl. in heißem W. — *p-Allyloxyphenylthiocarbamid*, $NH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_3H_5$, aus W. farblose Nädelchen, F. 148°, ll. in A., Ä., u. Bzl. — *Di-p-allyloxydiphenylthiocarbamid*, $CS(NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_3H_5)_2$. B. Aus einer Lsg. von p-Aminophenolallyläther in überschüssigem CS_2. Aus A. farblose Nadeln, F. 161°, fast unl. in W., zll. in organischen Solvenzien. — *p-Nitrophenolamyläther*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OC_5H_{11}$. B. Aus Nitrophenolalkalien u. Amylbromid bei Ggw. von Amylalkohol. Schwach rötlich gefärbes Öl von angenehm ätherartigem Geruch, Kp. 309—310° unter teilweiser Zers., mit H_2O-Dämpfen ziemlich schwer flüchtig. — *p-Aminophenolamyläther*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_5H_{11}$, schwach gelbliches Öl, das, wie die meisten seiner Homologen, durch Behandlung mit Zinkstaub, für kurze Zeit wenigstens, ganz farblos erhalten werden kann. Zers. sich beim Erhitzen

schon bei 90°; ll. in organischen Solvenzien, leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Chlorhydrat, $C_{11}H_{18}ONCl$. B. Aus der ätherischen Lsg. der Base durch Sättigen mit gasförmiger HCl. Aus der mit Ä. bis zur beginnenden Trübung versetzten alkoh. Lsg. weiße, an der Luft sich rötlich färbende Krystalle, F. 236°, sll. in W. und A. Chloroplatinat, $C_{22}H_{36}O_2N_2PtCl_6$. B. Auf Zusatz von $PtCl_4$ zu der konz. salzsauren Lsg. der Base. Gelbliche, mikroskopische, leicht zersetzliche Nädelchen. — *Acetyl-p-aminophenolamyläther*, $C_2H_3O \cdot NH \cdot C_6H_4O \cdot C_5H_{11}$. B. Durch gelindes Erwärmen der Base mit überschüssigem Acetanhydrid und Eintragen des Rk.-Prod. in W. Aus sehr verd. A. farblose, glänzende Nädelchen, F. 97°, wl. in h. W. und verd. A., sll. in 96%igem A. u. Ä. — *p-Amyloxyphenylcarbamid*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_5H_{11}$, F. 133°, wl. auch in h. W.; ll. in A. und Ä. — *Di-p-amyloxydiphenylcarbamid*, $CO(NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_5H_{11})_2$. B. Beim Erhitzen von salzsaurem p-Aminophenolamyläther mit Harnstoff auf 120—125°. Aus 80%igem A. unter Zusatz von Tierkohle farblose, glänzende Nadeln, F. 170°, ll. in organischen Solvenzien. — *p-Amyloxyphenylthiocarbamid*, $NH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_5H_{11}$, aus 30%igem A. farblose Blättchen, F. 157°. — *p-Nitrophenolbenzyläther*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Aus p-Nitrophenolkalium, Benzylchlorid u. A. Durch Erhitzen im Einschmelzrohr auf 100° oder glatter noch durch Kochen im offenen Gefäß am Rückflußkühler. Aus Ä. mikroskopische Nädelchen, aus A. lange verästelte Nadeln, F. 108°, unl. in W., wl. in A., ll. in anderen Solvenzien. Die Reduktion zum *p-Aminophenolbenzyläther*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, gelang nur bei 3stündigem gelindem Kochen von 5 g der Nitroverb. mit 5 g reinen Eisenspänen und 500 ccm 1%iger Essigsäure am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten filtriert man das Ungelöste ab, kocht nach dem Waschen mit k. W. mehrmals mit 90%igem A. aus und versetzt die filtrierte alkoh. Lsg. mit W. bis zur beginnenden Trübung. Aus W. oder verd. A. farblose Blättchen, F. 56°, sll. in konz. A., Ä. u. Bzl. Chlorhydrat, $C_{13}H_{14}ONCl$, F. 213°, krystallisiert beim Fällen seiner alkoh. Lsg. mittels Ä. Chloroplatinat, schwach gelblicher, krystallinischer Nd. Pikrat, aus verd. A. feine citronengelbe Nädelchen, F. 155° unter Zers. — *p-Benzyloxyphenylcarbamid*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Wegen der Zersetzlichkeit des Chlorhydrats in wss. Lsg. läßt es sich nicht wie die analogen Verbb., wohl aber beim Eindampfen der Lsg. des eben beschriebenen Chlorhydrats mit Kaliumcyanat erhalten. Aus verd. A. farblose, zugespitzte Nadeln, F. 174°, fast unl. in k. W., ll. in A. u. Ä., bei längerem Kochen mit W. sich zers. — *p-Nitrophenolisobutyläther*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(CH_3)C_2H_5$, aus Nitrophenolkalium, Isobutylbromid und Isobutylalkohol dargestellt, ist verschieden von dem von RIESS (l. c.) beschriebenen Prod. Bei starker Abkühlung lange, konzentrisch angeordnete Nadeln, F. 39°, Kp. 293—295° unter teilweiser Zers. — *p-Aminophenolisobutyläther*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. Farbloses, an der Luft sich schwach gelblich färbendes Öl, ll. in A., Ä., Lg. und Bzl. Chlorhydrat $C_{10}H_{16}ONCl$. B. Beim Verreiben der Base mit der entsprechenden Menge konz. HCl. Aus der mit Ä. bis zur bleibenden Trübung versetzten konz. alkoh. Lsg. lange, farblose Nadeln, F. 209°, ll. in w. W. und w. A. Platindoppelsalz, gelber krystallinischer, sehr zersetzlicher Nd., nach RIESS braunrote Prismen. Pikrat, aus sehr verd. A. hellgelbe Nadeln, F. 155°. — *p-Isobutyloxyphenylcarbamid*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$, aus W. farblose Prismen, F. 156°, fast unl. in k., ll. in h. W. u. in A. — *p-Isobutyloxyphenylthiocarbamid*, $NH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. B. Durch mehrmaliges Eindampfen des salzsauren p-Aminophenolisobutyläthers mit Rhodanammonium u. Umkrystallisieren des mit wenig W. gewaschenen Rückstandes aus 30%igen A. unter Zusatz von Tierkohle, F. 158°. — Verss. durch Einw. von *Tertiärbutylchlorid*, resp. *Tertiäramylchlorid* auf Nitrophenolkalium Äther mit tertiärem Alkoholradikal zu gewinnen, verliefen ergebnislos, da unter den verschiedensten Bedingungen Zers. zu Nitrophenol beobachtet wurde. (Ber. Dtsch. chem Ges. **34**. 1935—47. 22/6. [12/6.].) ROTH.

Agrikulturchemie.

Th. Schloesing, *Die Bindungsform der Thonerde in Böden.* Die Frage, in welcher Form die beim Kochen der Böden mit HCl oder Königswasser in Lsg. gehende Thonerde im Boden vorhanden ist, suchte Vf. durch Behandlung der Böden mit verd. 0,35%iger Natronlauge zu lösen. In fettem und magerem Thon wurden stets, auch bei wiederholter Behandlung, annähernd gleiche Teile SiO_2 und Al_2O_3 gelöst, in einer Anzahl französischer Böden ging dagegen mit einer Ausnahme wesentlich mehr SiO_2 in Lsg. als Al_2O_3, das Verhältnis variierte von 0,9—5,4, bei stark thonigen Böden wurde mehr Al_2O_3 (0,66—0,98%) gelöst als in schwach thonigen (0,32—0,64% des Bodens). Vf. gelangt zu dem Schlufs, dafs fast alle diese Böden freie Kieselsäure enthalten, dafs die gelöste Thonerde teils an SiO_2, teils an Humussäuren gebunden war, und dafs an freier Thonerde in den französischen Böden im allgemeinen nur wenig vorhanden sein dürfte. Ein anderes Verhalten zeigte eine Reihe von gröfstenteils sterilen Ockererden aus Madagaskar, bei denen zum Teil viel Al_2O_3 (8.1—11,7%) neben relativ geringen Mengen SiO_2 in Lsg. ging. Vf. vermutet, dafs bei diesen die Thonerde in freiem Zustande oder als leichter l. Silikat vorhanden ist. Aus einigen weiteren Unterss., die auch auf andere fruchtbare madagassische Böden ausgedehnt wurden, geht hervor, dafs diese freie Thonerde, bezw. das Silikat nicht in den thonigen, sondern vorzugsweise in den sandigen Fraktionen der physikalischen Analyse enthalten sein müssen, dafs sie die Bindigkeit der Böden nicht verursachen und auch die Fruchtbarkeit nicht zu beeinflussen scheinen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1203—12. [20/5.*].) Mach.

W. Ackroyd, *Untersuchungen über Moorlandwässer. Teil II. Über den Ursprung des gebundenen Chlors.* (J. Chem. Soc. London **79**. 673—74. 3/6. Halifax. Chem. Inst. — C. **1901**. I. 1210.) Fahrenhorst.

A. Beddies, *Über Nitrifikation und Denitrifikation.* In einer früheren Arbeit über Nitronitrosodüngerbakterien in Dauerform (Chem.-Ztg. **23**. 645; C. **99**. II. 531) ist auf das Verhalten der nitrifizierenden Bakterien neben denitrifizierenden Bakterien nicht näher experimentell eingegangen. Vf. hat mit geglühtem Sand, Ammonsulfatlsg., Strohinfus, konz. Humuslsg. in Vegetationstöpfen diesbezügliche Verss. angestellt und gefunden, dafs die Impfung mit nitrifizierendem Material ein wesentlicher Faktor ist, um beispielsweise mit Humus zusammen den Eintritt einer Denitrifikation zu verhindern. Ohne Humus genügte die künstliche Nitrifikation nicht, um Stickstoffverluste zu verhindern. Auch mufs die schwach saure Rk. der Humuslsg. mit $CaCO_3$ abgestumpft sein, sonst stagniert die Nitrifikation vollständig. Vf. hält es für dringend geboten, dafs auch in der Praxis dem notorischen Stickstoffverluste in der Düngerwirtschaft mehr Rechnung getragen wird, und empfiehlt gröfsere Verss. mit Humus als Konservierungsmittel neben Anwendung von künstlich hergestellten nitrifizierenden Kulturen, beispielsweise Impferde aus Nitronitrosodüngerbakterien, eingebettet in Kieselguhr, nach den Verff., welche dem Chilinit-Syndikate Delft patentiert wurden. (Chem.-Ztg. **25**. 524—35. 19/6.) Woy.

Fr. Guozdenović, *Verwendbarkeit des Meerwassers zur Bereitung der Kupferkalkbrühe.* In früheren Verss. hatte Vf. die grofse Schädlichkeit des reinen und des mit Süfswasser gemischten Meerwassers für die Reben festgestelt und von der Verwendung zur Brühebereitung entschieden abgeraten. Infolge eines von der Versuchsstation Görz abgegebenen Gutachtens, nach dem das Meerwasser, wenn nicht rein, so doch zur Hälfte verdünnt, ohne Gefahr verwendet werden kann (in einem Fall hatte auch

das reine Meerwasser nicht nachteilig gewirkt), sieht sich Vf. zu einer eingehenden Erwiderung veranlaſst, erklärt die Wirkungsweise der auf den bespritzten Blättern entstehenden, infolge des $MgCl_2$-Gehaltes stark hygroskopischen Salzkruste, weist auf die Schädigungen hin, welche in Strandgegenden gebaute Gewächse nach heftigen Seewinden erleiden, vermutet, daſs die in Cherso beobachtete Unschädlichkeit des reinen Meerwassers auf eine an der Schöpfstelle durch Quellwasser eingetretene Verdünnung zurückzuführen ist, und gelangt auf Grund neuer, umfangreicher Versuche wieder zu dem Resultat, daſs das Meerwasser, auch zur Hälfte verdünnt, starke Beschädigungen verursacht, daſs die Pflanzen erst bei 4facher Verdünnung nicht so durchgreifend geschädigt wurden, und daſs nach allem das Meerwasser zur Bereitung der Kupferbrühe durchaus ungeeignet ist, besonders da auch das Haftungsvermögen der Spritzflecke und daher die Wirksamkeit der Brühe wesentlich schwächer ist als bei Verwendung von Süſswasser. (Z. landw. Vers. Wes. Öst. 4. 553—61. 11/6. [Sept. 1900.] Spalato. Landw.-Chem. Vers.-Stat.) MACH.

Julius Stoklasa u. **J. Pitra**, *Wirkung der Kalisalze auf die Entwickelung der Gerste.* Vff. beleuchten die Bedeutung der Kalidüngung für den Gerstenbau. Die Ergebnisse der bisherigen Düngungsverss. lassen mit Bestimmtheit erkennen, daſs Ertrag und Qualität sowohl durch rationelle Kultur u. Wahl des Saatguts, als auch durch angemessene Düngung, besonders Kalisalze, gehoben werden können. Vff. wenden sich gegen die Ansicht, daſs die Qualität der böhmischen Gerste sich nicht verringert habe; wenn auch über diese Frage der Degeneration mangels eines systematischen Studiums nicht korrekt zu entscheiden ist, so ist doch auch nach dem schon vor 15 Jahren ausgesprochenen Gutachten BĚLOHOUBEK's und nach den vielfach von seiten der Konsumenten geäuſserten Klagen eine Verschlechterung der böhmischen Gerste als begründet anzunehmen. In wie weit Ertrag und Qualität durch rationelle Düngung gesteigert werden, geht aus einer Anzahl von Vegetationsverss. hervor, bei denen neben Superphosphat und Chilesalpeter steigende Mengen von Chlorkalium angewendet wurden, und die ergaben, daſs bei mäſsiger Kalidüngung der höchste Ertrag erzielt wurde, daſs sich eine entschieden günstige Wirkung der Kalidüngung auf die Entw. der einzelnen Körner erkennen lieſs, u. daſs die gröſseren Körner ungewöhnlich reich an Stärke, relativ arm an Eiweiſs, Spelzengehalt und Pentosen waren, während bei den kleineren Körnern sich diese Verhältnisse wesentlich ungünstiger stellten. Bezüglich des Einflusses der Kalidüngung auf den Charakter der für Brauereizwecke bestimmten Gerste läſst sich sagen, das Chlorkalium in mäſsiger Anwendung im Verein mit Superphosphat und Chilesalpeter auf Entw. u. Qualität sehr günstig eingewirkt hat.

Auch eine Reihe von Felddüngungsverss., über die später berichtet werden soll, läſst, soweit die Verss. einwandsfrei sind, erkennen, daſs Ernte u. Entw. auf den mit KCl-Düngung versehenen Parzellen um vieles günstiger waren. (Z. landw. Vers. Wes. Öst. 4. 567—82. 11/6. Prag. Landw.-Physiol. Vers.-Stat.) MACH.

F. W. Dafert, *Düngungsversuche mit Rohphosphat.* Vf. berichtet über einige Feldverss., welche die durch Algierphosphat hervorgerufenen Ertragssteigerungen verdeutlichen sollten. Die tabellarisch wiedergegebenen Resultate, die nur kurz besprochen werden, lassen erkennen, daſs das Phosphat für Klee ein brauchbarer P_2O_5-Dünger ist. Die recht erheblichen Ertragssteigerungen haben indessen, da sich der Preis des Phosphats infolge ungünstiger Transport- und Marktverhältnisse noch ziemlich hoch stellt, nur die Anschaffungskosten gedeckt, doch ist eine starke Nachwirkung in den folgenden Jahren zu erhoffen. Ein endgültiges Urteil läſst sich vorläufig noch nicht fällen. Die Verss. sollen fortgesetzt und über die Ergebnisse soll regelmäſsig berichtet werden. (Z. landw. Vers. Wes. Öst. 4. 627—29. Wien. Landw.-Chem. Vers.-Stat.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

J. W. Richards, *Mohawkit.* KÖNIG bezeichnete als Mohawkit eine Domeykitvarietät von der Mohawkmine und gab derselben die Formel $(Cu,Ni,Co)_3As$ (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **10**. 439—48; Z. Krystall **34**. 70; C. **1901**. I. 196.) LEDOUX wollte den Namen auf das von ihm analysierte Mineral derselben Mine übertragen, das der Formel $(Cu,Ni,Co)_4As$ entsprach (Engineering and Mining Journal **1900**), KÖNIG behauptet dem gegenüber, ein Cu_4As-Mineral müsse einen anderen Namen bekommen. Vf. führte mit als Mohawkit bezeichnetem Material eine neue Analyse durch und fand:

Cu	Co	Ni	As_2O_3 (a. d. Diff.)
70,8	6,4	Sp.	22,8.

Diese Zahlen führen erneut auf die Formel $(Cu,Ni,Co)_4As$, so dafs Vf. diesem Mineral den besonderen Namen *Ledouxit* beilegt. Derselbe ist dem Algodonit ähnlich. D. nach LEDOUX 7,8, nach RICHARDS 8,07. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **11**. 457—58. Lehigh University.) HAZARD.

F. Kovář u. F. Slavík, *Über Triplit von Wien und Cyrillhof in Mähren und seine Zersetzungsprodukte.* 1. Material von Wien. Der bereits von v. JOHN (Verh. geol. Reichsanst. Wien **1900**. 335—41; C. **1901**. I. 416—17) beschriebene Triplit liegt wie der Zwieselit von Bodenmais in bis 2 dm grofsen Nestern in einem Pegmatitlagergang und besitzt zwei nahezu aufeinander senkrechte Blätterbrüche. Härte $5^1/_2$, D. 3,901. Leicht schmelzbar, im Kolben sauer reagierendes W. Obwohl nach Analyse 1. und 2. bereits stark verwittert, erhält man nach Umrechnung des Fe_2O_3 in FeO doch die Triplitformel $(Mn,Fe,Mg)_2PO_4(Fe,OH)$. U. Mikr. einheitlich auslöschend. Doppelbrechung etwa die das Feldspats. Im konvergenten Licht deutlich zweiaxig. — 2. Das Material von Cyrillhof in Westmähren liegt ebenfalls in Pegmatit, ist frisch dem Wiener gleich, meist aber stark zersetzt und mit einem Dufrenitüberzug versehen. Stärker zersetzte Stücke sind dicht, grauschwarz mit dunkelrotbraunem Strich. Härte 4,5. Bei noch weiterer Verwitterung entsteht eine zellige gelblichgrüne M. von Dufrenit. In den dichten MM. findet sich ein farbloses, H_2O-haltiges Eisenphosphat. Analyse 3. ist thunlichst frischer Triplit (immerhin stärker umgewandelt als der von Wien). 4. stärkst verwitterte, mit HCl viel Cl entwickelnde Stücke, 5. von Hydroxyden möglichst befreiter Dufrenit $[Fe_2(HO_2)PO_4]$, 6. Unterlage der zelligen Dufrenitmasse, Gemenge von Dufrenit, farblosem Phosphat, Triplitresten und Hydroxyden. Das Unlösliche besteht aus Quarz, Feldspat und etwas Muscovit. Nach alledem geht der Triplit zuerst in Triplitoid über, indem das F durch HO ersetzt wird. Die Oxydulsalze werden zu Oxydverbb., die Triplitoidsubstanz zerfällt, indem sich auch Hydroxyde bilden.

	Fe_2O_3	FeO	Mn_2O_3	MnO	Al_2O_3	CaO	MgO	Alkalien	P_2O_5
1.	2,80	26,10	—	29,17	—	0,49	4,58	—	31,67
2.	4,26	24,31	—	29,85	—	0,56	4,74	—	30,89
3.	7,78	33,37	—	17,92	—	1,27	0,40	0,19	32,44
4.	37,08	—	16,24	—	0,35	1,68	0,56	0,63	17,56
5.	56,69	—	1,48	—	0,36	0,60	0,23	—	29,02
6.	5,56	41,80	—	2,87	0,13	0,47	0,12	—	31,31

	H_2O	F	SiO_2	Unl.	CO_2	Summe	ab O für F	Summe
1.	4,16	1,11	0,84	—	Sp.	100,92	0,47	100,45
2.	4,20	Sp.	0,35	—	0,59	99,75	—	—
3.	4,48	0,88	—	2,37	—	101,10	0,37	100,73

	H_2O	F	SiO_2	Unl.	CO_2	Summe
4.	13,68	—	—	13,35	—	101,13
5.	9,85	—	—	2,19	—	100,42
6.	11,36	—	—	7,26	—	100,88

(Verh. geol. Reichsanst. Wien **1900**. 397—404; N. Jahrb. f. Mineral. **1901**. I. 354 bis 356. Ref. BAUER.) HAZARD.

G. T. Prior, *Hamlinit, Florenzit, Plumbogummit (Hitchcockit), Beudantit und Svanbergit als Glieder einer natürlichen Mineralgruppe.* Um eine Analogie mit der für Hamlinit aufgestellten Formel $2(SrBa)O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot 7H_2O$ zu erhalten, schlägt Vf. statt der von HARTLEY berechneten folgende Formeln vor: für Hitchcockit $2PbO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot 7H_2O$ und für Beudantit $2PbO \cdot 3Al_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 2SO_3 \cdot 6H_2O$; die mit den Analysenresultaten auch ziemlich gut übereinstimmen. Zieht man in Betracht, daſs im Svanbergit, wie chemisch erwiesen, die alkalischen Erden zumeist aus Strontian bestehen, so wird durch das höhere Molekulargewicht des letzteren die Svanbergitformel statt $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 2SO_3 \cdot 6H_2O$ zu $2SrO \cdot 3Al_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 2SO_3 \cdot 6H_2O$, entspricht also der des Hamlinits. Da nun auch die Krystallformen sehr ähnlich sind, so stellt Vf. folgende Gruppe auf (1. Hamlinit, 2. Svanbergit, 3. Plumbogummit [Hitchcockit] [derb], 4. Beudantit, 5. Florenzit):

Formel	Krystallsystem	Rhomboederwinkel	Axenverhältnis
1. $2SrO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot 7H_2O$ . . .	Hexagonal-rhomboedrisch	87° 2′	1 : 1,1353
2. $2SrO \cdot 3Al_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 2SO_3 \cdot 6H_2O$.	do.	89° 25′	1 : 1,2063
3. $2PbO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot 7H_2O$ . . .	„	—	—
4. $2PbO \cdot 3Fe_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 2SO_3 \cdot 6H_2O$.	„	88° 42′	1 : 1,1842
5. $C_2O_3 \cdot 3Al_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot 6H_2O$ . . .	„	88° 56′	1 : 1,1901

(Mineralogical Magazine **12**. 249—54.; N. Jahrb. f. Mineral. **1901**. I. 360—61. Ref. BUSZ.) HAZARD.

P. Sustschinsky, *Mineralogische Beobachtungen in den Ilmenbergen und dem Bergwerksbezirke Kyschtim im Ural.* Der *Aquamarin* der Gruben in den Ilmenbergen hat die Zus. 1. — Der Zirkon des Miascits wies im allgemeinen pyramidalen, der des Gneiſses und Granits dagegen prismatischen Habitus auf. — *Granat* im Hüttenwerk Miask von der Grenze des Granitgneiſses mit dem Thonglimmerschiefer bildet schwarze Rhombendodekaeder in letzterem. Zus. 2. — *Apatit* in bis 3 cm groſsen Krystallen war auf dem 815. Werst der Samaro-Zlatoust-Eisenbahn in Feldspat und Hornblende eingewachsen. — Die Korundgrube bei dem See Tatkul trifft einen Gang von Korundpegmatit, bestehend aus gelbem Orthoklas u. groſsen, langpyramidalen Krystallen blauen, zuweilen sapphirblauen *Korunds*. Das Muttergestein ist ein feinkörniger Biotitgneiſs. — Als Muttergestein der pyramidenförmigen *Zirkone*, die bisher nur aus Goldseifen bekannt waren, stellte sich der Miascit (Eläolithsyenit) heraus. Die Ausscheidungsfolge dieses Gesteins ist: schwarzer Biotit, grauer Eläolith, weiſser Orthoklas. Die Zirkone erscheinen in den grobkörnigen Adern.

	SiO_2	Al_2O_3	BeO	FeO	CaO	H_2O	Summe
1.	66,02	18,81	13,27	—	—	1,45	99,55
2.	35,34	19,51	—	40,20	4,91	—	99,96.

(Trav. de la Soc. Imp. d. Natural. de St. Pétersbourg **29**. Lief. 5; N. Jahrb. für Mineral. **1901**. I. 361—63. Ref. BAUER.) HAZARD.

O. C. Farrington, *Neue Mineralvorkommnisse. Inesit* bildet in der San Caye-

tano-Mine bei Villa Corona, Durango, Mexico, Büschel radialstrahliger Krystalle in Hohlräumen einer M. von Kalkspat und fleischrotem, Mn-haltigem Kalkspat, oder mit diesen und anderen Mineralien verwachsene Krystalle in Gängen eines zersetzten Andesits (?). Fleischrot, giebt im geschlossenen Röhrchen W., wird undurchsichtig und zerfällt zu Pulver. Lange, dünne Prismen mit ($\bar{1}\bar{1}\cdot0\cdot12$) und (946) als neuen Flächen. Von den glatten glänzenden Flächen ist nur (010) vertikal gestreift. D. 2,965, Zus. 1., danach $SiO_2 : RO : H_2O$ nahezu gleich 1,5 : 1,5 : 1 und also $H_2(Mn,Ca)_6Si_6O_{19} + 3H_2O$. 6% W. werden bei Rotglut, der Rest erst vor dem Gebläse ausgetrieben. Durch Erhitzen kann das W. nicht genau bestimmt werden, da das Mineral hierbei schwerer wird. — *Caledonit* von der Stevenson-Bennett-Mine, nahe Las Cruces, New-Mexico, bildete, begleitet von Weifsbleierz, derbem Bleiglanz, Linarit und Wulfenit, auf Gangquarz Prismen, die mit tief bläulichgrüner Farbe durchscheinen. Im geschlossenen Röhrchen dekrepitiert das Mineral, wird schwarz, opak und giebt W. Rhombisch. — *Gay-Lussit* findet sich im natürlichen Natriumcarbonat von Sweetwater Valley. — *Epsomit.* Dieses Bittersalz bildet in der Nähe von Willcox Station, Albany Co., Wyoming, ein 90 acres grofses Lager. Im Frühjahr ist die Fläche mit W. bedeckt, das im Sommer verdunstet und ein Aggregat der schönsten, 8—15 mm langen Krystalle hinterläfst. — *Dolomit*, derb, wird, in roh cylinderische Stücke zerschnitten, von den Indianern bei Lakeport, Lake Co., Californien, als Geld benutzt. Frische Fläche rein weifs, wie unglasiertes Porzellan. Dicht, Bruch muschelig, D. 2,878. Zus. 2.

	SiO_2	MnO	FeO	CaO	MgO	H_2O	Summe
1.	44,89	36,53	2,48	8,24	Sp.	8,20	100,34
2.	—	—	1,18	28,27	22,46	—	—

(Field Columbian Museum. Geol. Series 1. 221—31; N. Jahrb. f. Mineral. **1901.** I. 364—67. Ref. Bayley.) Hazard.

Chr. Winter, *Über einige Mineralien aus dem Nephelinsyenit von Julianehaab in Grönland, gesammelt von Flink. Britholit*, so benannt nach der hohen D., von Flink (N. Jahrb. f. Mineral **1900**. I. 350) als cappelenitähnlich bezeichnet, stammt von Naujakasik, wo er in dem aus Arfvedsonit, Eudialyt, Feldspat, Steenstrupin, Nephelin, Sodalith und Ägirin hauptsächlich bestehenden Pegmatit vorkommt und besonders als bis 1 cm lange Säulen im Arfvedsonit eingewachsen ist. Rhombische Viellinge, ähnlich denen des Aragonits von hexagonalem Typus, 0,620 : 1 : 0,423. Zwillingsebene {110}. Braun, opak; Fett- bis Glasglanz. Geringe negative Doppelbrechung. Härte $5^1/_2$, Bruch uneben, D. 4,446. Zus. nach Christensen 1., danach die Formel: $3[4SiO_2 \cdot 2(Ce,La,Di,Fe)_2O_3 \cdot 3(Ca,Mg)O \cdot H_2O \cdot NaF] \cdot 2[P_2O_5 \cdot Ce_2O_3]$. — *Schizolith* bildet blafsrote, neben Zinkblende, Ägirin und Steenstrupin in körnigen Albit eingewachsene Säulen. Monoklin, deutliche Krystalle fehlen. Säulige Gestalten mit 2 Blätterbrüchen, die unter 85° 32′ gegen einander geneigt sind. 1,1496 : 1 : 1,0343, ac = 85° 32′ (pektolithähnlich). Positive Doppelbrechung, Härte $5—5^1/_2$, D. 3,089. Nach Christensen's Analyse 2. hält Vf. die Formel $15(Si,Ti)O_2 \cdot 10(Ca,Mn,Fe,Ce)O \cdot 4(NaH)_2O$ für die wahrscheinlichste. Auf die allgemeine Pektolithformel $3SiO_2 \cdot 2R^{II}O \cdot R_2{}^IO$ passen die Analysenergebnisse nicht gut, dasselbe gilt von den krystallographischen Verhältnissen. — Die von Flink (N. Jahrb. f. Mineral **1900**. I. 350) erwähnten würfelähnlichen Krystalle aus Pegmatit von Naujakasik müssen als Schizolithvarietät bezeichnet werden. Gruppen kleiner würfeliger bis tafeliger, z. T. frei in Hohlräume ragender Krystalle. Braun, Fett- bis Glasglanz, nur in dünnen Platten durchsichtig. 2 Blätterbrüche unter etwa 85°. D. 3,084, Härte $5—5^1/_2$. Zus. nach Christensen 3. Die Zus. entspricht der eines Manganpektoliths, deutet aber nähere Verwandtschaft mit Schizolith an, vielleicht ein Umwandlungsprod. (vergl. den auffälligen Wassergehalt).

	SiO_2	TiO_2	P_2O_5	Ce_2O_3	$(La,Di)_2O_3$	Fe_2O_3	Y_2O_3	CaO
1.	16,77	—	6,48	60,54		0,43	—	11,28
2.	51,06	0,68	—	1,47	—	—	—	19,48
3.	51,44	—	—	—	—	—	2,40	20,53

	MgO	Na_2O	FeO	MnO	H_2O	F	Summe
1.	0,13	1,85	—	—	1,27	1,33	100,08
2.	—	10,71	2,79	12,90	1,36	—	100,45
3.	0,13	9,50	2,01	11,69	—	2,25	99,95.

(Meddelser om Grönland **24**. 183; N. Jahrb. f. Mineral. **1901**. I. 373—77. Ref. Scheibe.)

Hazard.

O. Boeggild, *Neue Beobachtungen am Steenstrupin.* Neue Fundorte liegen am Tunugdliarfikfjord. Flink bezeichnete das Material (N. Jahrb. f. Mineral. **1900**. I. 350) schlechthin als braune Rhomboeder, es ist aber Steenstrupin von auffallend abweichender Krystallgestalt und tritt in pegmatitischen Gängen des Nephelinsyenitgebietes oder in körnigem Albit eingewachsen auf. Aufser dem von Moberg (N. Jahrb. f. Mineral. **1900**. II. 27; C. **1900**. II. 208) beschriebenen Krystalltypus finden sich dicktafelige, sowie schliefslich solche Krystalle, bei denen Höhe und Breite annähernd gleich ist. Die letzteren hatten Härte über 5, D. 3,5122, undeutlichen Blätterbruch nach (0001), Glasglanz, schwarze Farbe, im Dünnschliff deutlichen Pleochroismus, farblosen Strich. Die anderen Krystalle zeigen keinen Blätterbruch, nahezu metallischen Glanz, glänzend- bis braunschwarze Farbe, zahlreiche Einschlüsse und Einwucherungen von fremder Substanz (Ägirin). Meist erscheint der Steenstrupin in Einzelkrystallen, doch finden sich auch 2—3 solche verwachsen, schliefslich kommen sogar derbe MM. vor. Meist gehört er zu den ältesten Ausscheidungen, nur Ägirin und Epistolit sind gelegentlich älter. Von den in Höhe und Breite gleichen Krystallen liegt folgende Analyse Christensen's vor:

SiO_2	Nb_2O_5	P_2O_5	ThO_2	$(Ce,La,Di)_2O_3$	Y_2O_3	Fe_2O_3	MnO
26,72	4,37	8,19	2,13	29,60	0,36	2,67	6,60
CaO	MgO	Na_2O	H_2O	F	Summe	ab O für F	Summe
2,33	0,31	11,23	3,45	1,24	99,20	0,52	98,68

Als annähernde Formel kann für den wenigst veränderten Steenstrupin $(SiTh)_{12}O_{36}(La,Di,Y,Fe)_2(Mn,Ca,Mg)_3(NaH)_{12} \cdot 4(PNb)O_4Ce \cdot CaF_2 \cdot 4H_2O$ angesehen werden. (Meddelser om Grönland **24**. 183. 1900; N. Jahrb. f. Mineral. **1901**. I. 377—79. Ref. Scheibe.)

Hazard.

William Ackroyd, *Über den Kreislauf des Salzes und seine Bedeutung für chemisch-geologische Probleme, insbesondere für das geologische Alter der Erde.* Man hat das Alter der Erde unter der Annahme berechnet, dafs alles Salz des Meeres der Zersetzung der Gesteine entstammt, und dafs die Menge Salz, welche die Flüsse in jedem Jahre in das Meer schaffen, dividiert in den Salzgehalt des Meeres das Alter der Erde ergebe. Es ist aber dabei übersehen worden, welche grofse Mengen Salz aus dem Meere durch die Winde in Form eines Sprays von Salzwasser oder von Salzstaub landeinwärts gebracht werden. Der Vf. berichtet über Beobachtungen über den Salzgehalt des Regenwassers in Halifax und über den Salzgehalt eines Binnensees bei Halifax und von dessen Zuflüssen. Die Abnahme des Salzgehaltes des Kaspischen Meeres in früheren Perioden (während jetzt der Salzgehalt wieder zunimmt) kann nur durch Verstäubung von einem Teil des Salzes durch Winde erklärt werden. Das Verhältnis von Chlor : Brom im toten Meer stimmt im Durchschnitt mit dem Verhältnis im Mittelmeer überein; es wird dadurch

und durch andere Gründe wahrscheinlich, daſs der Salzgehalt des toten Meeres zum weitaus gröſseren Teile durch Aufspeicherung des vom Mittelmeer verstäubten Salzes zugenommen hat als durch die Zersetzungsarbeit der Zuflüsse des Jordans. Führt die Berücksichtigung der Verstäubung von Meersalz als Quelle des Salzgehaltes der Flüsse zu einer höheren Zahl für das Alter der Erde, so wird andererseits diese Zahl wieder erniedrigt, wenn man in Rechnung zieht, daſs die zersetzende Wirkung des Regenwassers auf die Gesteine in früheren Epochen, als die Erde noch heiſser war, eine intensivere gewesen sein muſs. Eine Schätzung der Menge des durch Zers. der Gesteine in das Meer gelangenden Salzes basiert der Vf. auf den Salzgehalt des Kalksteins aus der Nähe von Halifax und auf den Kalk- und Salzgehalt des Wassers, das diesem Kalksteingebiet entströmt. Es ergiebt sich, daſs nur 0,2% des Salzgehaltes dem Gestein entspringen, der Rest dem Meere. Nimmt man an, daſs durchschnittlich 1% des Salzgehaltes der Flüsse den Gesteinen entstammt, und daſs diese Quelle immer in gleicher Stärke wirkte, so gelangt man zu einem Alter der Erde von 8000 Mill. Jahren. (Chem. News **83**. 265—68. 7/6. Halifax.) Bodländer.

H. Svoboda, *Der Staubfall am 10. und 11. März 1901.* Das auffallende, an genannten Tagen in Italien, dem Westen Österreichs und einem groſsen Teile Deutchlands beobachtete Phänomen veranlaſste zu einer näheren Unters. des bei Klagenfurt mit Schnee niedergegangenen Staubes. Der Staub war braungelb, von ziemlich hoher D. Das Gewicht des mit dem Schnee gesammelten Staubes betrug auf je 1 qm im Durchschnitt von 3 Bestimmungen 1,53 g, woraus sich für 1 qkm 1530 kg berechnen würden. Die Partikelchen waren teils farblos, teils gelb bis braunrot u. sehr klein. Die Hauptmasse besaſs nur einen Durchmesser bis zu 4 μ, ein beträchtlicher Teil erreichte ein Ausmaſs bis zu 14 μ, eine Gröſse über 30 μ war sehr selten. Der zu 32,2% in verd. HCl l. Staub enthielt neben Spuren von SO_3, P_2O_5 und Cl, 1% CO_2, 52,1% SiO_2, 15,75% Fe_2O_3, 10,25% Al_2O_3, 4,0% CaO, 3,3% MgO u. ist demnach als ein eisenschüssiger, thonhaltiger Quarzsand zu bezeichnen, der mit etwas Ca- und Mg-Carbonat gemengt ist. (Z. landw. Vers. Wes. Öst. **4**. 630—31. 11/6. Klagenfurt. Landw.-Chem. Vers.-Stat.) Mach.

W. H. Weed, *Anreicherung von Erzgängen durch jüngere Metallsulfide.* Unter der Oxydationszone werden Gänge geschwefelter Erze oft so reich, daſs die angereicherten Partien in Amerika „Bonanzas" genannt werden. Dieselben gehen nach unten plötzlich in relativ arme Erze über. Die mineralische Beschaffenheit der Bonanzas ist manchmal dieselbe wie die des gesamten Ganges, manchmal aber auch total abweichend. Die Ausfüllungsmasse eines Ganges kann so in drei Zonen geteilt werden: 1. Oxydationszone (eiserner Hut) nahe der Oberfläche, wo die ursprünglichen Sulfide in Gemenge von Limonit, Carbonaten und anderen Oxydationsprodd. umgewandelt sind. 2. Zone der Anreicherung unter der Oxydationszone und oberste Zone der ursprünglichen Sulfide und 3. Zone der primären Sulfide unterhalb des permanenten Grundwasserstandes. Die zweite volkswirtschaftlich höchst bedeutende Zone wird durch Anreicherung der primären Sulfide infolge von Wiederausscheidung von Material gebildet, das durch die Tagewasser aus dem Gang ausgelaugt war. Die unveränderten Sulfide bewirken die Wiederausscheidung des gelösten Materiales, und die neuen Ndd. sind oft krystallinisch. Die nach unten sickernden Wässer enthalten Sulfate und verd. H_2SO_4. Die letztere wirkt auf die unzersetzten unreinen Sulfide in der Anreicherungszone und entwickelt H_2S, der auf die Sulfate wirkt und Sulfide bildet, welche nun das ursprüngliche Erz anreichern. Praktisch darf man also bei Sulfidgängen den gröſsten Reichtum nicht in Tiefen unterhalb der Anreicherungszone erwarten. (Bull. Geol. Soc. of Amer. **2**. 179—206; N. Jahrb. f. Mineral. **1901**. I. 372—73. Ref. Bayley.) Hazard.

P. Carles, *Baryt in sulfathaltigen Mineralwässern.* Vf. hatte bereits früher in den Mineralwässern von Néris-les-Bains Pb, Cu, Ba, Li, Fluorsilikate u. Fluorborate gefunden. Da diese WW. stets Sulfate neben alkal. Dicarbonaten enthielten, so kann man an der Existenz von l. Bariumdicarbonat bei Ggw. von Alkalisulfaten nicht mehr zweifeln. Es entspricht diese Thatsache dem Gesetz von BERTHOLLET. Das Bestehen von l. Bariumdicarbonat neben Alkalisulfaten in überschüssige CO_2 enthaltenden Fll. konnte Vf. auch durch direkte Verss. beweisen. Vf. schließt sogar aus diesen Verss., daß Mineralww., welche Sulfate u. Dicarbonate neben freier CO_2 enthalten, fähig sind, Bariumsulfat zu zersetzen, und das gebildete Bariumdicarbonat dann in Lsg. zu halten. Unter den gleichen Bedingungen werden in den nämlichen WW. Blei, Strontium und Kalk als l. Dicarbonate existieren können. (J. Pharm. Chim. [6] **13**. 562—64. 15/6.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

F. Mollwo Perkin, *Eine einfache Methode zur Darstellung einer gesättigten Schwefelwasserstofflösung und eines konstanten Stromes des Gases.* Vf. hält die Verwendung von gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser an Stelle des Gases besonders bei quantitativen Bestimmungen für empfehlenswert u. beschreibt deshalb eine von ihm angewandte Modifikation des von DE KONINCK angegebenen H_2S-Entwickelungsapparates, die es gestattet, leicht eine gröfsere Menge (3—4 l) einer gesättigten, wässerigen H_2S-Lsg. darzustellen und vorrätig zu halten, u. gleichzeitig einen konstanten Strom des Gases liefert. Das Schwefelwasserstoffw. läfst sich in dem App. sehr lange unzers. aufbewahren, weil es unter ständigem Drucke von Schwefelwasserstoffgas steht u. vor dem Zutritte der Luft geschützt ist. (J. Soc. Chem. Ind. **20**. 438. 31/5. [6/5.*].) ALEXANDER.

A. Samoiloff u. **A. Judin**, *Zur Methodik der Gasanalyse.* Der von den Vff. beschriebene Apparat ist eine Modifikation des von SCHATERNIKOW u. SETSCHENOW (Z. physik. Ch. **18**. 563; C. **96**. I. 389) angegebene Apparates. Wie bei letzterem sind auch hier (Fig. 13) *A* und *B* Eudiometerröhren, welche in den Boden eines (mit W. gefüllten) Zinkkastens eingesetzt sind und dort in zwei Stahlröhren übergehen, die sich an dem Dreiweghahn *D* vereinigen. Durch diesen Hahn können *A* und *B* entweder miteinander oder aber — jedes für sich oder beide zugleich — mit einer kurzen nach unten gehenden Stahlröhre verbunden werden, und dies letztere Rohr läfst sich durch den Dreiweghahn *F* entweder mit der Ausflufsöffnung oder mit dem Druckgefäfs *G* in Kommunikation bringen. Die Abweichungen von dem Apparat von SCHATERNIKOW und SETSCHENOW finden sich am oberen Ende der Röhren *A* und *B*. *B* geht oben in einen geschliffenen Hals (mit angesetztem Trichter) über, in welchen Glastöpsel *M* eingeschliffen ist. *A* trägt oben die Erweiterung *O*, die zwei Öffnungen besitzt: die eine führt wieder in einen geschliffenen Hals (mit Trichter *P*), in welchem Stöpsel *H* sitzt; die andere, seitlich angebrachte Öffnung führt durch einen Ansatz zur Kapillarröhre *K*, die mittels des Dreiweghahnes *J* entweder mit dem Innenraum des Holzkästchens *L* oder mit dem Gummischlauch *N* oder mit beiden gleichzeitig verbunden werden kann. Kästchen *L* ist mit Hg gefüllt, u. die Stöpsel *H* und *M* sind durch Hg gesichert.

Zur Aufbewahrung der Gase u. zur Absorption dient die in Fig. 14 abgebildete Gaspipette. Die eigentliche Pipette *R* kommuniziert mit der Füllkugel *T*, hat einen (für gewöhnlich verschlossenen) Seitenzweig *S* und geht nach oben in eine Kapillare über, deren oberer Teil durch den Dreiweghahn *V* von der Pipette abgesperrt u. mit dem Druckgefäfs *W* verbunden werden kann. Um das zu analysierende Gas in die Pipette hineinzubringen und dann in das Eudiometer überzuführen, werden zunächst

sowohl der Meſsapparat (Fig. 13) als auch die Pipette (Fig. 14) vollständig mit Hg gefüllt. Hierauf wird *V* so gestellt, daſs die beiden Teile der Pipettenkapillare kommunizieren, und *W* abgesperrt ist, und nunmehr durch Senken von *T* das Gas eingesaugt; darauf füllt man durch Verstellen von *V* den oberen Teil der Pipettenkapillare von *W* aus wieder mit Hg und dreht dann den Hahn *V* zu. Nun wird der obere Teil der Pipettenkapillare mit dem Gummischlauch *N* des (ganz mit Hg gefüllten) Meſsapparates (Fig. 13) verbunden, durch entsprechende Stellung der Hähne *V*, *J*, *D* und *F* eine Kommunikation von *T*, *R*, *A* und *G* hergestellt und durch gehörige Einstellung des Quecksilberniveaus in *G* und *T* die gewünschte Menge des Gases nach *A* übergeführt. Jetzt wird *V* so gestellt, daſs die Pipette *R* abgesperrt ist, und *N* und *K* (Fig. 13) sich von *W* (Fig. 14) aus wieder mit Hg füllen. Dann wird Hahn *J* geschlossen u. die Pipette entfernt.

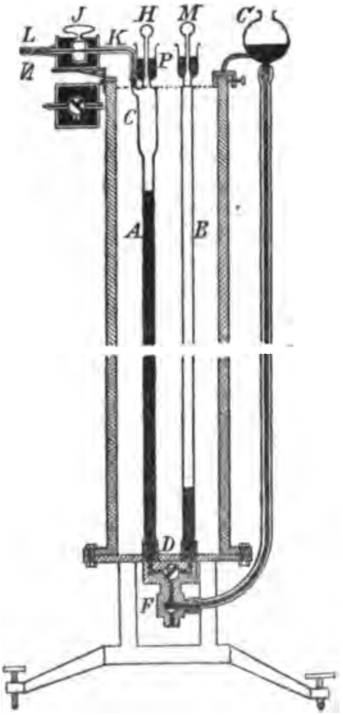


Fig. 13.

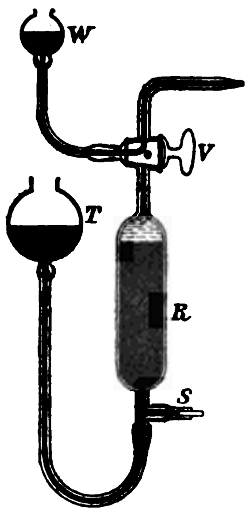


Fig. 14.

Zur Bestimmung der CO_2 in dem so gemessenen Gasvolum verfährt man folgendermaſsen: In die Pipette *R* wird durch den Seitenzweig *S* etwas starke Lauge gebracht, die man genau bis zum Hahne *V* steigen läſst. (Fig. 14 stellt die Pipette mit dieser Füllung dar.) Dann wird durch ähnliche Manipulationen, wie sie bei der Überführung des Gases aus der Pipette ins Eudiometer beschrieben sind, das Gas umgekehrt aus dem Eudiometer *A* in die Pipette zurückgebracht. Aus der letzteren läſst man es dann wieder in die Röhre *A* treten und wiederholt dies 2—4 mal. Hierauf wird das Volum des Gases nach der Absorption der CO_2 abgelesen. — Zur Bestimmung des O_2 wird in die Pipette durch den Seitenzweig *S* Wasserstoff gebracht und dann aus der Pipette ins Eudiometer übergeführt. Verbindet man dann den einen Pol eines

Induktoriums mit dem Quecksilber in *L*, den anderen mit dem Zinkkasten u. läſst hierauf gleichzeitig etwas Hg aus *L* in das Eudiometer *A* tropfen und den Hammer des Induktoriums spielen, so springen zwischen den Hg-Tropfen Funken über und bewirken die Verpuffung des Knallgases. Nach der Explosion wird wieder das Volum des Gases bestimmt. (Arch. f. Anat. Phys. (His-Engelmann). Physiol. Abt. 1901. 338—52. 13/6. Moskau. Physiol. Inst. d. Univ.) Burian.

P. Cazeneuve u. H. Défournel, *Über den Nachweis und die Bestimmung der Nitrate in den Trinkwässern durch Brucin und krystallisierbare Ameisensäure.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25.** 427; C. **1901.** I. 1148.) Um Spuren von Nitrat in einem W. nachzuweisen, verdampft man 1 l desselben, nimmt den Rückstand in 20 ccm destilliertem W. wieder auf, verdampft die Fl. mit 0,05 g Brucin in einer kleinen, flachen Schale, entfernt diese vom Wasserbade und giebt in das noch h. Gefäſs einige Tropfen konz. Ameisensäure u. ein wenig dest. W. Es tritt eine gelbe Färbung auf, die in 12 Stunden, wenn etwas H_2O_2 zugesetzt wird, in $^1/_4$ Stunde in Rosa übergeht. Die Empfindlichkeit der Rk. kann unter diesen Versuchsbedingungen 1:100 000 erreichen. Mit Hilfe dieser Rk. kann man auf kolorimetrischem Wege leicht eine quantitative Bestimmung der in einem W. enthaltenen Nitratmenge vornehmen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25.** 639—40.) 20/6.) Düsterbehn.

P. Soltsien, *Über einen bedeutsamen Fehler bei der Bestimmung der organischen Substanzen in Trinkwasser nach dem Verfahren von Kubel-Tiemann.* In einer Notiz von Duyk in Nr. 48 der Apoth.-Ztg. war darauf aufmerksam gemacht worden, daſs ein gröſserer Gehalt des W. an Chloriden bei der Bestimmung der oxydierbaren Substanz in saurer Lsg. mittels $KMnO_4$ bedeutende Fehler verursache. Vf. weist darauf hin, daſs die bekannte Einw. von HCl auf $KMnO_4$ längst berücksichtigt wird (vgl. J. Koenig, Nahrungs- u. Genuſsmittel, 3. Auflage, S. 1174). Man oxydiert in solchen Fällen nicht nach Kubel-Tiemann in saurer, sondern nach Schulze-Trommsdorf in alkal. Lsg. (Apoth.-Ztg. **16.** 434. 22/6. Görlitz.) Düsterbehn.

Rudolf Hefelmann, *Aus der Laboratoriumspraxis.* — *1. Stickstoffbestimmung* nach Kjeldahl. Zur Vermeidung von Siedeverzügen beim Kochen der Aufschluſsfl. beschickt Vf. den Kochkolben mit einer Glasperle von etwa 5 mm Durchmesser. — 2. Zur Verschärfung der Diphenylaminreaktion auf *Salpetersäure.* Cimmino hat (Z. anal. Ch. **38.** 429; C. **99.** II. 791) durch sein Verf. die Empfindlichkeit der Diphenylaminrk. sehr gesteigert. Bei Milchunterss. hält man jedoch vorteilhaft an einer Zonenrk. fest, da durch Einw. der konz. Schwefelsäure auf Serumalbumin und Milchzucker beim Umschütteln Miſsfärbungen entstehen. Nach Soxhlet (Dingl. Pol. J. **262.** 48) koaguliert man 100 ccm Milch durch Aufkochen mit 1,5 ccm 20%iger $CaCl_2$-Lsg. und prüft entweder das Serum oder das nach Ansäuern mit konz. Schwefelsäure erhaltene Destillat des Serums auf Salpetersäure. Steht aber nur wenig Milch zur Verfügung, so empfiehlt Vf. folgende Arbeitsweise: In ein Likörglas giebt man 1 ccm Milchserum und unterschichtet vorsichtig mit einer Lsg. von einigen Körnchen Diphenylamin in konz. Schwefelsäure. Alsdann streut man einige kleine Körnchen salpetersäurefreies Kochsalz auf das aufschwimmende Milchserum. Die Salzkörnchen sinken unter bis auf das Niveau der konz. Schwefelsäure. Durch das sich hier entwickelnde Salzsäuregas wird das an der Berührungszone des Serums und der Schwefelsäure ausgeschiedene Serumeiweiſs in die Höhe getrieben, und man erhält bei Anwesenheit von Salpersäure in der Milch sofort oder nach einigem Zuwarten eine schöne blaue Zonenrk. Man wende so wenig Kochsalz wie möglich an und verteile die kleinen Körnchen möglichst gleichmäſsig auf die Serumoberfläche. — 3. Emaillierte *Kochgeschirre* und Kinderkochgeschirre. Sächsische, graugrün gefärbte, emaillierte Kochgeschirre und ebensolche Kinder-

kochgeschirre waren mehrfach wegen Bleiabgabe beanstandet worden, ohne dafs der qualitativen Prüfung eine quantitative Bleibestimmung angeschlossen worden wäre. Vf. hat im Essigsäureauszug solcher beanstandeten Kinderkochgeschirre von 5—10 cm Durchmesser kolorimetrisch bis höchstens 0,1 mg Blei ermittelt, in der Glasur gleichfalls beanstandeter Kochgeschirre bis höchstens 0,02 % Blei. Es zeigte sich jedoch, dafs das Email an 4 %ige Essigsäure nicht nur Kieselsäure, sondern auch Zinn abgiebt, das zur Verwechslung mit Blei Anlafs geben kann, wenn man den Nd., der sich beim Eindampfen des Auszugs dunkler färbt, nicht näher untersucht. — 4. Bestimmung des löslichen Bleies in *Resinatsikkativen*. In Resinatsikkativen ist nur der an Harz, bezw. Leinölsäuren gebundene und bei etwa 120° in Leinöl l. Metallgehalt wesentlich (vergl. WEGER Z. f. angew. Ch. **1896**. 531; C. **96**. II. 766). Zur Bestimmung desselben löst Vf. nach WEGER's Vorschlag 12—15 g Resinat im Becherglas in Chlf., rührt gut um, läfst absitzen, filtriert in einen 250 ccm Mafskolben, füllt mit Chlf. bis zur Marke auf und versetzt 50 ccm des Filtrats im Erlenmeyerkolben mit überschüssig gesättigter Lsg. von H_2S in abs. A., wodurch sich alles lösliche Blei als Bleisulfid abscheidet. Nach dem Absetzen des Nd. filtriert man denselben ab, wäscht zuerst mit einem Gemisch gleicher Raumteile von Chlf. und A., zuletzt mit reinem A. aus, führt das Bleisulfid in Bleisulfat über und bringt dies zur Wägung. Im Filtrat vom Bleisulfid läfst sich Mangan durch alkoh. Schwefelammonium nicht einmal in Spuren fällen. Man bestimmt es auf bekannte Weise in dem veraschten Trockenrückstand der Chloroformlsg. Durch alkoh. H_2S-Lsg. läfst sich das verseifte Blei auch in der filtrierten Chloroformlsg. von Firnissen schnell bestimmen und glatt von etwa vorhandenem Mangan scheiden. (Z. öffent. Ch. **7**. 200—2. 15/6. [29/5.] Dresden.) WOY.

S. Rideal u. C. G. Stewart, *Bestimmung des gelösten Sauerstoffs in Wasser bei Gegenwart von Nitriten und organischer Substanz.* Vf. giebt zunächst eine Zusammenstellung aller Methoden, welche bisher zur Bestimmung des in W. gel. Sauerstoffs vorgeschlagen worden sind. Als praktischste Methode hat sich diejenige von WINKLER bewährt. Vff. haben ihr folgende Ausführungsweise gegeben: Eine Flasche von etwa 300 ccm Inhalt mit eingeschliffenem Stopfen wird mit dem zu analysierenden W. gefüllt. Man läfst sodann 1 ccm einer 33 %igen Manganchlorürlsg. durch eine lange Pipette am Boden einlaufen, giebt 3 ccm einer Lsg. von 33 % Soda und 10 % KJ zu, schliefst die Flasche ohne Luftblase, mischt gut, lüftet nach einigen Minuten ruhigen Stehens den Stopfen, bringt 3 ccm konz. HCl am Boden ein, schliefst, schüttelt und titriert nach einiger Zeit das freigewordene Jod. Sind Nitrite und viel organische Substanz vorhanden, so titriert man 50 ccm W., nach Zusatz von 1 ccm konz. H_2SO_4 mit $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$, bis eine schwache Rotfärbung 10 Minuten stehen bleibt. Die verbrauchten ccm Permanganatlsg. rechnet man auf den Flascheninhalt um, giebt die berechneten ccm und 1 ccm H_2SO_4 in die Flasche, bei mehr als 10 ccm Chamäleon, 2 ccm H_2SO_4, füllt sodann die Flasche mit W. und läfst 5—10 Minuten stehen. 0,1 ccm $KMnO_4$ Überschufs schadet nichts, ein gröfserer wird durch Zusatz von $^1/_2$ ccm einer 2 %igen Lsg. von neutralem Kaliumoxalat beseitigt. Nunmehr wird wie vorher der Sauerstoff bestimmt, zum Ausgleich der Schwefelsäure aber eine 50 %ige Sodalsg. genommen. Ist der ermittelte Sauerstoffgehalt sehr niedrig, so kann die in den Reagenzien gelöste Sauerstoffmenge schon in Betracht kommen. Dieser Fehler läfst sich durch die Korrektur $x = \frac{1000\, a - Rn}{V - n}$ beseitigen. Hierin ist x der Sauerstoffgehalt des W. in Kubikzentimetern pro Liter, a die durch Titration ermittelte Menge Sauerstoff, V der Inhalt der Flasche, n das Volum der angewendeten Reagenzien, R die Menge Sauerstoff, welche 1 l W. bei der Versuchstemperatur aufnehmen kann. Diese Zahl wird entweder direkt bestimmt oder aus

Tabellen z. B. der von ROSCOE u. LUNT (Trans. Chem. Soc. 1889. 552) entnommen. Das Verf. hat sich bisher bestens bewährt, und gestattet die Sauerstoffbestimmung sofort an Ort und Stelle vorzunehmen. (The Analyst 26. 144—48. Juni. [6/3.*].) WOY.

Wilfrid Irwin, *Eine neue Methode zur Bestimmung von Schwefel in Benzol für Gasanstalten.* Benzol wird neuerdings in grofsem Umfange zur Kohlenstoffanreicherung des Leuchtgases benutzt. Da das Benzol am zweckmäfsigsten dem gereinigten Gase zugesetzt wird, darf es nicht über 0,4% Schwefel enthalten. Handelsbenzol enthält Schwefel in Form von CS_2, Merkaptanen, Thiophen, Thiotolen etc. Die gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung des S liefern nur dann zuverlässige Resultate, wenn der S hauptsächlich als CS_2 zugegen ist. Vf. empfiehlt darum, den S in den Verbrennungsprodd. des Benzols zu bestimmen, analog der zur Bestimmung des S im Leuchtgase gebräuchlichen Methode. App. u. Ausführung sind dieselben, wie bei der Bestimmung des S im Leuchtgase, nur ist der Gasbrenner durch eine 100 ccm fassende Spirituslampe ersetzt, in der ein Gemisch von 10 ccm Benzol und 90 ccm reinem A. oder Methylalkohols verbrannt wird. Rund um die Lampe werden einige Stücke frisches Ammoniumcarbonat gelegt. Es mufs darauf geachtet werden, dafs die Flamme nicht zu grofs ist, da sie sonst rufst. Läfst sich das Rufsen der Flamme nicht anders vermeiden, so mufs mehr A. angewendet werden. Wird Methylalkohol benutzt, so mufs zunächst durch einen Vorversuch der (gewöhnlich sehr geringe) S-Gehalt desselben ermittelt werden. Es darf nicht mehr Docht verwandt werden, als absolut notwendig ist. (J. Soc. Chem. Ind. 20. 440—42. 31/5. [3/5.*].) ALEXANDER.

H. Pellet, *Überführung und Weifsbrennen von Magnesiumpyrophosphat zum Zwecke der Wägung als Magnesiumpyrosulfophosphat.* Das Glühprod. des Ammonmagnesiumphosphats ist bekanntlich oft schwarz und unansehnlich und wird erst durch sehr starkes Glühen oder durch Behandlung mit Salpetersäure genügend weifs. Erhitzt man das Glühprod. mit Schwefelsäure, so wird es schnell weifs und wandelt sich in einen neuen Körper um, den Vf. als Pyrosulfophosphat des Magnesiums bezeichnet. 0,715 g $Mg_2P_2O_7$ gaben 0,2305 des Körpers. Aus ihm berechnet man MgO mit dem Faktor 0,265, P_2O_5 mit dem Faktor 0,470. (Ann. Chim. anal appl. 6. 211. 15/6.) WOY.

L. Archbutt u. P. G. Jackson, *Die Bestimmung kleiner Mengen Arsen in Koks.* Zur Bestimmung kleiner Mengen As in Koks empfehlen Vff. die folgende Methode: Eine von einer gröfseren Menge Koks auf die übliche Weise entnommene Durchschnittsprobe wird fein gepulvert und bei 100° getrocknet. 50 g dieses Pulvers werden mit 100 ccm reiner HNO_3 (D. 1,42) in einer 500 ccm fassenden Retorte, deren aufrecht gestellter Hals als Rückflufskühler wirkt, mindestens zwei Stunden lang gelinde gekocht. Der Inhalt der Retorte wird dann in ein Becherglas gebracht, mit W. auf ca. 400 ccm verd., filtriert u. der Koks auf einem Saugfilter ausgewaschen. Das Filtrat wird in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft, mit 25 ccm reiner konz. H_2SO_4 zunächst auf dem Wasserbade, dann auf dem Sandbade bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen eingedampft. Der Rückst. wird so oft wiederholt in W. gel. u. bis zum Auftreten von H_2SO_4-Dämpfen eingedampft, bis beim Verd. mit W. der Geruch nach HNO_3 nicht mehr auftritt. Der Rückstand wird in 50 ccm W. gel., die vollkommen erkaltete Lsg. mit 23 g NaCl u. 2 g $FeSO_4$ versetzt und aus einem 500 ccm fassenden Destillierkolben destilliert. Das Thermometer mufs so tief eingesetzt sein, dafs die Kugel nur 5 mm über dem Boden steht, und der Kühler mufs mit einem Vorstofs versehen sein, der in eine Vorlage mit 20 ccm W. eintaucht. Das von 110—125° übergehende Destillat enthält alles As. Dieses Destillat wird mit reinem ZnS versetzt u. einige Minuten lang geschüttelt. Das flockig ausgeschiedene

As_2S_3 wird abfiltriert, mit H_2S-W. gewaschen, in eine Kochflasche gespritzt und bis zur Lsg. mit 300 ccm W. gekocht, dann die befleckten Teile des Filters zugesetzt und noch eine halbe Stunde lang gekocht. Das Filtrat wird auf 40 ccm eingedampft, mit 0,5 g $NaHCO_3$ u. etwas Stärkelsg. versetzt u. dann mit $^1/_{100}$ n. Jodlsg. titriert. Durch einen blinden Vers. in denselben Gefäßen und mit der gleichen Menge der Reagenzien muß etwa vorhandenes As bestimmt u. dann event. abgezogen werden. (J. Soc. Chem. Ind. **20**. 448—50. 31/5. [24/4.*].) ALEXANDER.

Otto Rosenheim, *Über den Einfluß von Selen bei gewissen Arsenproben.* Durch TUNNICLIFFE u. ROSENHEIM ist (The Lancet **1901**; C. **1901**. I. 796) erwiesen worden, daß Selen ebenso giftig wirkt wie Arsen. Der Nachweis des Selens mit oder ohne Ggw. von Arsen bekommt dadurch erhöhte Bedeutung. Bei der MARSH'schen Probe wird der Hauptteil des Selens amorph auf dem Zink niedergeschlagen, die geringe Menge entwickelten Selenwasserstoffs wird bei Vorlegung einer Bleiacetatlsg. als Waschfl. in Form einer Bleiverb. niedergeschlagen. Ohne die Waschfl. erhält man bei Abwesenheit von Arsen ziegel- bis gelbrote Anflüge im Glühröhrchen noch von 0,06 mg Se in der verwendeten Substanz. Auf dem Zink blieben bis 96°/₀ des eingeführten Selens zurück. Bei der MARSH'schen Probe wird die B. des Arsenspiegels fast proportional der vorhandenen Selenmenge vermindert, worauf schon DAWYDOW (Farmazeft **1895**. 1; C. **95**. I. 811) hingewiesen hat, ohne daß sich aber andererseits, auch bei 100fachem Überschuß des Selens über die Arsenmenge, ein Selenanflug zeigt. Auch die Ggw. reduzierend wirkender organischer Stoffe verhindert die B. eines Selenspiegels, so daß in beiden Fällen Selen durch einen Spiegel nicht verraten wird. Dagegen ist Selen ohne Einfluß auf die bekannte Trennung des Arsenspiegels in eine bräunliche Zone von AsH und schwarze Zone von As (vergl. RETGERS, Z. anorg. Ch. **4**. 404; C. **93**. II. 641). Sind As und Se gleichzeitig vorhanden, so bildet sich im Entwickelungsgefäß ein rötlich brauner Nd. nach der Gleichung $As_4O_6 + 6H_2Se \cdot 2As_2Se_3 + 6H_2O$, den man auch beim Durchleiten von trockenem H_2Se im Wasserstoffstrom durch eine As_2O_3-Lsg. erhält, vergl. UELSMANN (LIEBIG's Ann. **116**. 122). Dem Antimon gegenüber verhält sich Selen ganz analog.

Bei der REINSCH'schen Probe schlägt sich Selen auf der Kupferfolie als schwarzer Überzug nieder. Beim Glühen wird die Hauptmenge als Selenkupfer zurückgehalten, eine nur geringe Menge sublimiert als krystallinisches SeO_2, das durch Wasseraufnahme sehr leicht in fl. H_2SeO_3 übergeht und dadurch dem mikroskopischen Nachweis entgeht. Mikrochemisch läßt es sich auch in dieser Form nach BEHRENS nachweisen. Das auf dem Kupfer verbliebene Selen wird durch eine schwache KCN-Lsg. gel., durch HCl gefällt und wie üblich identifiziert.

Läßt man durch das Glühröhrchen einen trockenen Sauerstoffstrom oder trockene Luft gehen, so sublimiert die gesamte, auf dem Kupfer niedergeschlagene Seelenmenge. Bringt man in den oberen Röhrenteil Chlorcalcium in Filterpapier zur Beseitigung jeder Feuchtigkeit, so halten sich die prismatischen Krystalle von SeO_2 sehr gut. Ersetzt man bei der REINSCH'schen Probe das Kupfer durch eine Silberfolie an Silberdraht, so färbt sich das Silber bei Ggw. von Selen schnell rötlich, schließlich blauschwarz, während sich Arsen gar nicht niederschlägt. Durch Erhitzen der Silberfolie erhält man ein Sublimat von rotem Selen und von SeO_2. Diese Methode gestattet einen vorzüglichen Nachweis von Selen neben Arsen. Aus 100 ccm einer Lsg. 1 : 1 Million seleniger S. wurde noch ein reichliches Sublimat erhalten. Bei Abwesenheit organischer Substanzen wird Selen quantitativ auf Silber niedergeschlagen. Schwefelverbb. schwärzen das Silber, geben aber kein Sublimat.

Bei der GUTZEIT'schen Probe wird H_2Se durch das Bleiacetat völlig zurückgehalten, stört also die Arsenrk. nicht. An und für sich giebt H_2Se dieselben Färbungen auf Silbernitrat oder Quecksilberchloridpapier, u. zwar sehr deutlich noch bei $^1/_{1000}$ mg.

Die BETTENDORF'sche Probe wird, wie schon DAWYDOW gefunden hat, durch Selen gestört. Bei der elektrolytischen Probe wird Selen leicht abgeschieden unter geringer B. von H_2Se. Seine Ausfällbarkeit aus alkal. Lsg. kann vielleicht zu einer Trennung von As dienen. (Chem. News. 83. 277—80. 14/6. [Mai] King's College London.) WOY.

Eduard Hotter, *Zur Bestimmung des Kalkes in Bodenproben.* In Rücksicht auf die Wichtigkeit der Frage, die Kalkbedürftigkeit der Böden zu bestimmen, und auf die Mängel, welche die bisherigen Methoden zur Bestimmung des ll. CaO aufaufweisen, schlägt Vf. eine direkte, leicht ausführbare Methode vor unter Anwendung von heifser verd. Essigsäure, die als Lösungsmittel für den wirksamen Kalk des Bodens, auch wenn dolomitische Kalksteine vorhanden sind, sehr geeignet erscheint. Man erhitzt 20 g des getrockneten und gesiebten Bodens mit 50 ccm 20°/₀iger Essigsäure $^1/_2$ Stunde im sd. Wasserbade, füllt die Lsg. auf 250 ccm auf, hebert nach 12stündigem Stehen 200 ccm der klaren Fl. ab und fällt direkt mit Ammonoxalat. Der mit k. W. gewaschene, geglühte und als CaO gewogene Nd. enthält nur sehr geringe Mengen Mn_3O_4, Fe_2O_3 und SiO_2, ist auch leicht durch Auflösen in sehr verd. HNO_3 und Fällen in ammoniakalischer Lsg. zu reinigen. Bei Berechnung des CaO-Gehalts sind für 20 g Boden 10 ccm in Anrechnung zu bringen. Nach dieser Methode wurde meistens mehr CaO gefunden als aus der gewichtsanalytischen CO_2-Bestimmung berechnet wurde, was sich aus der Einw. der Essigsäure auch auf andere Ca-Salze erklärt. In einzelnen Fällen entsprach der aus der CO_2 berechnete CaO-Gehalt nicht dem wirklichen, viel niedrigeren Gehalt, so dafs in solchen Fällen die Umrechnung der Kohlensäure auf $CaCO_3$ unzulässig erscheint. (Z. landw. Vers. Wes. Öst. 4. 632—36. 11/6. Graz. Landw.-Chem. Vers.-Stat.) MACH.

Dimitry Balachowsky, *Trennung von Kobalt und Nickel auf elektrolytischem Wege.* Angewendet wird eine essigsaure Lsg. der beiden Metalle, zu der man pro 0,3 g Metall 3 g Rhodanammonium, 1 g Harnstoff u. 1—2 ccm NH_3 hinzufügt, um den Überschufs an Essigsäure zu neutralisieren. Die Lsg. mufs 100 ccm betragen. Sie wird in einer CLASSEN'schen Schale mit einem Strom von 1 Volt im Maximum u. 0,8 Amp. ND_{100} im Minimum bei 70—80° elektrolysiert. Die Dauer der Elektrolyse beträgt $1^1/_2$ Stdn. Das Ni, welches sich hierbei an der Kathode niederschlägt, enthält Schwefel. Es wird in 4—5 ccm HNO_3 gel., der S abfiltriert, die Lsg. auf 100 ccm eingedampft und mit NH_3 neutralisiert. Diese Lsg. wird sodann nach der Methode von CLASSEN (0,4 g Metall, 4—5 g Ammoniumoxalat, 0,8—1 Amp. ND_{100}, 60—70°, $1^1/_2$—2 Stdn.) oder nach Vf.'s Methode (0,3 g Metall in essigsaurer, durch NH_3 neutralisierter Lsg., 1 g Bernsteinsäure, 1,5 g Harnstoff, 3,5 Volt, 0,8—1 Amp. ND_{100}, 70—80°, 2—3 Stunden für Co, 4 für Ni; Rk. der Lsg. stets sauer) elektrolysiert. Man dampft schliefslich nach der Ausfällung des Ni die das Co enthaltende Lsg. unter Zusatz von 5 ccm HNO_3 auf 100 ccm ein, filtriert den S ab, neutralysiert mit Ammoniumcarbonat und elektrolysiert gleichfalls nach CLASSEN's oder Vf.'s Methode. — Die oben beschriebene Methode mit Rhodanammonium giebt auch bei der Trennung von Fe und Mn gute Resultate, über die Vf. später berichten wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1492—95. [17/6.*].) DÜSTERBEHN.

H. Guillemard, *Über die Anwendung der Silicowolframsäure als Reagens auf die Harnalkaloide.* Bei Zusatz einer 5°/₀ig. wss. Lsg. von Kieselwolframsäure zu Harn, der mit 3°/₀iger HCl angesäuert ist, entsteht ein voluminöser Nd., welcher Kreatinin, Xanthinbasen, eine alkaloidartige Substanz, einen nicht dialysierbaren basischen Körper und einen bei 80° flüchtigen Stoff enthält. Der N der durch die Kieselwolframsäure ausfällbaren Substanzen (Alkaloid-N) macht bei normalen Menschen je nach der Kost 1,5—6°/₀ des Gesamt-N aus; die niedrigsten Werte erhält man bei

Milchdiät, die höchsten bei Fleischkost. Bei febrilen Erkrankungen ist der Alkaloid-N erhöht und beträgt in solchen Fällen bei Milchnahrung 5—12% des Gesamt-N. Bei BRIGHT'scher Krankheit schwanken die Prozentzahlen zwischen 1,2 u. 9,2%. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1438—40. 10/6. Paris.) BURIAN.

E. R. Deacon, *Eine neue Farbenreaktion für Amygdalin.* Amygdalin giebt mit etwas konz. Schwefelsäure eine karminrote Färbung, die bei der Verdünnung mit W. verschwindet. (Chem. News **83**. 271. 7/6.) BODLÄNDER.

G. Possetto, *Über den Nachweis von Sesamöl in Schokolade.* Derselbe gelingt am sichersten mittels der bekannten BAUDOUIN'schen Rk., die Vf. im vorliegenden Falle folgendermaßen auszuführen empfiehlt: 20—25 g geriebene Schokolade kocht man mit 50 ccm Ä. 5 Minuten im Wasserbade, filtriert nach kurzem Stehen, verjagt aus dem Filtrat durch Verdampfen in einer Porzellanschale den Ä. möglichst vollständig und trocknet dann noch eine halbe Stunde, ev. auch mehrere Stunden, im sd. Wasserbade oder im Ofen bei 95°, um die im Kakao enthaltenen natürlichen Pigmente, die unter Umständen in die äth. Lsg. mit übergehen und dann die Rk. stören können, zum Absetzen zu bringen. Man filtriert in der Wärme, versetzt 5—6 ccm des filtrierten Fettes mit einem gleichen oder etwas größeren Volum frisch bereiteter Zuckersalzsäurelsg., schüttelt sogleich kräftig durch, worauf, auch bei Ggw. von nur 2% Sesamöl, die charakteristische Fuchsinrotfärbung auftritt. Verss. mit anderen Fetten (reiner Kakaobutter, tierischer Butter, Kokosbutter, Japanwachs, Talg, Schweinefett, Palmöl) überzeugten Vf., daß diese Rk. typisch für Sesamöl ist. Zur Entfernung der mitgel. Kakaopigmente kann man auch das extrahierte Fett mit sd. W. behandeln. Natürlich kann dieses Verf. auch bei der Unters. von Kakaobuttersurrogaten Anwendung finden. (Giorn. Farm. Chim. **51**. 241—45. Juni.) ROTH.

Adolf Langfurth, *Zum Nachweis von Bierhefe in Preßhefe nach Bau.* Im Hinblick auf eine Mitteilung von KÜTTNER und ULRICH weist der Vf. auf seinen Vortrag (Z. f. angew. Ch. **1900**. 1256) hin. Die BAU'sche Methode giebt nur dann völlig zuverlässige Resultate, wenn man mit einer wirklich reingezüchteten, obergärigen Preßhefe arbeitet, führt aber zu ganz falschen Ergebnissen, sobald es sich um Handelshefen, namentlich Lufthefen handelt. Zu gleichem Ergebnis ist auch LINDNER (Wchschr. Brauerei **17**. 762; C. **1901**. I. 404) gekommen. Eine Entscheidung, ob in einer Preßhefe Bierhefe vorhanden ist, kann die BAU'sche Methode daher nicht bringen. (Z. öffent. Ch. **7**. 198—99. 15/6. [9/6.] Altona). WOY.

Hans Proelss, *Beiträge zum Nachweis von Alkaloiden, Glucosiden und Bitterstoffen bei forensisch-chemischen Arbeiten.* II. Über das Verhalten wässeriger Alkaloidlösungen mit saurem Charakter gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln. (Fortsetzung von C. **1901**. I. 1245.) Durch die vom Vf. angestellten Verss. sollte erstens die alle Alkaloide relativ am besten lösende und zu einem Analysengang verwendbare Fl. u. zweitens für jedes Alkaloid die beste Ausschüttelungsfl. ermittelt werden. Verglichen wurden: Ä., Chlf., Essigäther, Bzl. und die Mischungen Ä. + Chlf. und A. + Chlf. Von Alkaloiden wurden untersucht: Digitalin, Colchicin, Pikrotoxin, Brucin, Veratrin, Strychnin, Atropin, Codeïn u. Morphin, u. zwar wurden je 5 ccm einer wss. Lsg. 0,1 : 50 verwendet. Angesäuert wurde mit einigen Tropfen verd. HCl, alkal. gemacht mit Na_2CO_3, bezw. NH_3. Die Verss. ergaben folgendes Resultat. Die beste Fl. zum Analysengang ist Chlf., da es alle Alkaloide durchschnittlich am besten löst. Gleich gut sind Na_2CO_3 und NH_3 zu verwenden bei Brucin, Strychnin, Atropin und Codeïn, besser ist NH_3 bei Veratrin und allein gut bei Morphin. Am besten läßt sich ausschütteln: Colchicin: durch alle hier versuchten Fll. sehr gut aus saurer Lsg., Digitalin: durch Chlf. und Chlf.

+ A. aus saurer Lsg., Pikrotoxin: durch Ä. + Chlf., A. + Chlf., Bzl. aus saurer Lsg., Brucin: durch Ä., Chlf. aus Na_2CO_3- und NH_3-Lsg., Veratrin: durch Ä. + Chlf., A. + Chlf., Chlf., Essigäther aus Na_2CO_3-Lsg., durch Ä., Bzl. aus NH_3-Lsg., Strychnin: durch Chlf., A. + Chlf., Bzl. aus Na_2CO_3- u. NH_3-Lsg., Atropin: durch Chlf., A. + Chlf., Ä. + Chlf., Bzl. aus Na_2CO_3- und NH_3-Lsg., Codeïn: durch A. + Chlf., Bzl., Essigäther aus Na_2CO_3- und NH_3-Lsg., Morphin: durch Essigäther aus NH_3-Lsg., durch A. + Chlf. aus $KHCO_3$-Lsg. Emulsionen entstehen am meisten mit Bzl., am wenigsten mit Ä. und Essigäther. (Apoth.-Ztg. **16**. 434—35. 22/6.) DÜSTERBEHN.

N. v. Lorenz, *Saccharimetrie und Alkoholometrie.* Vf. giebt die ausführliche mathematische Entw. der von ihm in der Vollzugsvorschrift zur Novelle des österreichischen Branntweinsteuergesetzes von 1899 gegebenen Formeln, die zur Berechnung der Saccharometeranzeige von Maischmischungen, der Saccharometeranzeige eines Hefenansatzes aus den dazu verwendeten Rohmaterialien und zur Vorausberechnung der Alkoholausbeute dienen, und erörtert in einem Anhang die Anwendung einiger dieser Formeln zur rechnungsmäßigen Kontrolle längerer Betriebsperioden in der Branntweinbrennerei, sowie die Ableitung einer vom Vf. benutzten Annäherungsformel. (Z. landw. Vers. Wes. Öst. **4**. 583—95. 11/6.) MACH.

J. F. Liverseege, *Beitrag zu einer annähernden Bestimmung von Formaldehyd in Milch.* Giebt man zu 10 ccm Milch kubikzentimeterweise eine Mischung von 100 ccm konz. reiner Schwefelsäure und 2,5 ccm n. Ferrichloridlsg., so entsteht eine Violettfärbung, welche um so schneller und intensiver eintritt, je mehr Formaldehyd vorhanden ist. Durch Vergleich mit Färbungen, welche Milch mit bekannten Mengen Formaldehyd unter gleichen Umständen giebt, kann man den Prozentgehalt des stattgehabten Zusatzes schätzen. Diese Methode, über welche hier nur eine vorläufige Mitteilung gemacht ist, soll durch weitere Verss. ausgebaut werden. (The Analyst **26**. 151—52. Juni [6/3.*].) WOY.

Otto Herting, *Beitrag zur Analyse der Handelscyanide. Eine exakte Methode zur Bestimmung der Cyansäure. Ein eigentümliches Cyandoppelsalz. Cyanantidot.* Zur Bestimmung von Cyan ist die von MELLOR (Z. anal. Ch. **40**. 17; C. **1901**. I. 854) empfohlene Arbeitsweise nach DENIGÈS die beste, während die von LUNGE (Untersuchungsmethoden I. 489) mitgeteilte Methode von FORDOS und GELIS stets zu hohe Resultate liefert. Das von MOLDENHAUER zur Ausfällung der Karbonate empfohlene Bariumnitrat ist zu verwerfen und nach MELLOR Calciumnitrat zu nehmen, da Bariumcyanat in W. unl. ist. Dagegen kann Vf. die Methode MELLOR-ALLEN zur Bestimmung der Cyansäure nicht für vollständig zuverlässig anerkennen. Das Gemisch von Cyansilber und Silbercyanat scheint nicht genügend lange digeriert zu werden. Man müßte die Salpetersäure statt bei 50° eine Stunde lang auf dem Wasserbade einwirken lassen. Ob durch die Ggw. des nach der Formel:

$$AgOCN + 2HNO_3 + H_2O = AgNO_3 + NH_4NO_3 + CO_2$$

gebildeten NH_3 weitere Fehler bedingt werden, bleibt zu prüfen.

Vf. benutzt diese Zers. des Kaliumcyanats durch SS. unter B. von Ammonsalz zur Bestimmung der Cyansäure. Er löst 0,2—0,5 g Salz in einigen Kubikzentimetern W., setzt verd. HCl oder H_2SO_4 zu, bringt auf dem Wasserbade zur Trockne und bestimmt im Rückstand das gebildete NH_3 durch Dest. mit NaOH, als Indikator dient Fluoresceïn. Auch bei der Bestimmung des Kaliums ist auf diese B. von NH_3-Salzen Rücksicht zu nehmen und diese durch vorsichtiges Glühen des mit HCl zersetzten Salzes zu verjagen.

Eine vom Vf. kürzlich untersuchte Probe Cyanid ergab 0,03% Unl., 0,33% Feuchtigkeit, 19,22% NH_4, 31,45% K, 38,85% Cy, 2,94% CO_2, 2,65% CNO, 1,07%

O, 2,93 % OH, 0,44 % Cl. Es scheint demnach ein Kaliumammoniumcyanid folgender Zus. vorzuliegen: 46,98 % NH_4CN, 27,72 % KCN, 9,22 % K_2CO_3, 5,06 % KCNO, 9,65 % KOH, 0,92 % KCl. Das Cyanid bildete weifse, rein amorphe Stücke, die wss. Lsg. blieb mehrere Tage unverändert, ohne B. von Azulmsäure.

Nach Kobert und Krahl (Merck's Jahresbericht für 1899) ist H_2O_2 ein sicheres Cyanantidot, von welchem eine 30 %ige Lsg. zur Magenausspülung und eine 3 %ige Lsg. zur subkutanen Injektion verwendet wird. Die Wirkung beruht auf der Oxydation der HCN zu ungiftigem Oxamid. (Z. f. angew. Ch. **14**. 585—86. 11/6.) Woy.

Bernhard Dyer, *Analysen von Hafermehl.* Vf. hat 27 Mehle aus englischem Hafer untersucht. 13 feinere Sorten hatten 8,20—9,53 % W., 2,07—2,95 % Stickstoff = 13,12—18,44 % Stickstoffsubstanz, 8,60—12,33 % Fett, 1,83—4,03 % Asche, 0,03—0,27 % in HCl unl. Asche, 1,10—2,20 % Holzfaser, 54,40—66,31 % Kohlehydrate. 6 Proben grobes Mehl hatten 7,93—9,17 % W., 2,09—2,43 % Stickstoff = 13,06—15,46 % Stickstoffsubstanz, 8,73—10,23 % Fett, 1,77—1,97 % Asche, 0,07—0,10 % in HCl unl. Asche, 64,51—65,25 % Kohlehydrate, 0,87—1,13 % Holzfaser. 8 Proben gequetschter Hafer hatten 8,17—9,27 % W., 2,03—2,43 % Stickstoff = 12,68—15,18 % Stickstoffsubstanz, 7,53—9,30 % Fett, 1,67—1,90 % Asche, 0,07—0,10 % in HCl unl. Asche, 65,24—67,02 % Kohlehydrate, 0,80—1,17 % Holzfaser. (The Analyst **26**. 153—54. Juni.) Woy.

Meredith Wynter Blyth, *Nachweis und schätzungsweise Bestimmung von Konservierungsmitteln in Milch.* Um bei Massenunterss. die eines Zusatzes von Konservierungsmitteln verdächtigen Proben von den unverdächtigen Proben trennen zu können, mifst Vf. je 10 ccm Milch in Reagensgläsern ab, giebt 2 ccm einer starken, aber nur schwach alkal. Lackmuslsg. zu, bringt durch tropfenweisen Zusatz von $^1/_2$ n. NaOH dieselbe blaue Farbentönung hervor, welche 10 ccm frische, sicher von Konservierungsmitteln freie Milch mit 2 ccm der Lackmustinktur zeigt, verschliefst alle Gläser mit Watte, erhitzt sie 10 Minuten lang in W. auf 80° C. und impft nunmehr die wieder abgekühlten Proben mit 0,5 ccm einer Lsg. von 0,5 ccm saurer Milch in 100 ccm W. Man schüttelt und läfst die Proben 24 Stunden bei 15—22° stehen. Ist die Kontrollprobe nach dieser Zeit noch nicht farblos geworden, so läfst man so lange stehen, bis dies der Fall ist. Die Konservierungsmittel enthaltenden Proben bleiben blau oder rosa, während die anderen farblos werden. Die in normaler Milch zur Entwickelung kommenden Organismen scheinen direkt den Lackmusfarbstoff zu zerstören und bestehen nicht nur in S. bildenden Bakterien, da öfters der Lackmus ohne vorherige Rötung entfärbt wird. Durch die Methode lassen sich noch mit Sicherheit auffinden Zusätze von 0,005 % Borax, Borsäure oder ihrer Mischung, 0,05 % Salicylsäure, 0,0003 % Formaldehyd. In den herausgefundenen Proben wird das Konservierungsmittel nach den üblichen Methoden bestimmt.

Zur Bestimmung der vorhandenen Formaldehydemenge, welche sonst noch recht ungenau und schwierig ist, kann ein ganz ähnliches Verf. dienen. Man verd. die Milch auf das Zehnfache, dann nochmals 10 ccm auf 100 ccm, mifst 10 ccm Milch und je 10 ccm der Verdünnungen wie oben ab und giebt zu je 10 ccm einer reinen Milch 0,005, 0,003, 0,001 % Formaldehyd, zu weiteren 4 Abmessungen 0,001, 0,0008, 0,0005, 0,0003 %, versetzt alle Proben mit Lackmus, erhitzt auf 80° und impft. Eine Serie der Milch und die stärkeren Dosen Formaldehyd erhitzt man 24 Stunden bei 38°, eine zweite Serie und die schwächeren Dosen Formaldehyd bei 22°. Nach dieser Zeit läfst sich aus der Beschaffenheit der Proben ein recht guter Schlufs auf die der Milch zugesetzte Menge Formaldehyd machen.

Es ist nicht angängig, den Formaldehyd erst aus der Milch abzudestillieren und das Destillat zur Prüfung der Konservierungskraft zu verwerten, da anscheinend aus

der Milch selbst ein antiseptisch wirkender Körper übergeht, worüber jedoch noch gearbeitet wird. (The Analyst 26. 148—51. Juni [6/3.*].) Woy.

Al. Olig, *Über die Backhaus'sche Kindermilch.* 3 Proben Backhaus'scher Kindermilch aus der Anstalt Nutricia in Düsseldorf hatten folgende Zus.:

Nummer der Probe		Tag der Sendung	Etikett der Flaschen	Wasser Prozente	Caseïn Prozente	Albumin Prozente	Molken-Proteïn Prozente	Fett Prozente	Milch-zucker Prozente	Salze Prozente
I.	a.	14/3.	grün	90,36	0,92	0,06	0,28	2,51	5,54	0,33
	b.	25/3.		89,94	0,95	0,07	0,23	2,95	5,53	0,33
II.	a.	14/3.	rot	90,42	1,76	0,07	0,17	2,69	4,51	0,38
	b.	25/3.		90,41	1,66	0,08	0,15	2,87	4,47	0,36
III.	a.	14/3.	violett	88,65	2,89	0,06	0,19	3,12	4,49	0,60
	b.	25/3.		88,48	2,68	0,04	0,18	3,42	4,54	0,66

Die Bestimmung der Stickstoffformen erfolgte so, dafs aus etwa 20 g stark verd. auf 25° erwärmter Milch durch 2—3 Tropfen Essigsäure das Caseïn, im Filtrate durch starkes Kochen und Eindunsten das Albumin und im Filtrate der Albuminfällung nach Ansäuern mit verd. Schwefelsäure durch Phosphorwolframsäure das Molkenproteïn gefällt wurde. Alle drei Ndd. wurden nach Kjeldahl verbrannt und aus dem gefundenen Stickstoff durch Multiplikation mit 6,37, 6,25, bezw. 6,45 der Gehalt an Caseïn, Albumin, bezw. Molkenproteïn (Pepton) berechnet. Möglich ist, dafs das Albumin durch die Sterilisation in einen Zustand übergeführt ist, in welchem es nach vorstehendem Verf. mit ganz schwacher S. schon in der Kälte mit dem Caseïn ausgefällt wird. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. 4. 541—43. 15/6. Münster i. W.) Woy.

B. Orzechowski, *Einfaches Mittel zur Bestimmung des Salzgehaltes in der Butter für praktische Zwecke, zugleich ein Fingerzeig zur Bestimmung des darin enthaltenen Margarins.* Das Verf. beruht darauf, dafs das Butterfett sich in Ä.-A. leichter l. als andere Fette, wodurch sich jenes von diesen unterscheiden läfst, u. dafs sich das Kochsalz aus dieser Lsg. krystallinisch abscheidet. So löst sich 1 g Butter in 3 ccm einer schwach alkalisierten Mischung von A. und Ä. im Verhältnis von 3 : 7. Ein Glasgefäfschen, das zugleich als Deckel für die Lösungsröhre dient, wird mit 3 g Butter dicht ausgestrichen, auf diese Röhre gelegt und die Butter durch Erwärmen flüssig gemacht, so dafs sie in das Rohr hineinfliefst. Letzteres ist in seinem unteren Teile verengt u. mit einer Skala, die 0—10°/₀-teile angiebt, versehen. Darauf wird obige Lösungsmischung bis zu einer Marke zugesetzt und der abgeschiedene Bodensatz abgelesen. — Ist der obere flüssige Teil klar, so ist die Butter unverfälscht. (Z. Hyg. 37. 275—77. Lodz. Chem.-bakteriol. Lab. von Dr. Serkowski.) Proskauer.

Otto Schmatolla, *Die Ermittelung der Verseifungszahl der Fette.* Dem Vf. genügt die Genauigkeit der zur Zeit gebräuchlichen Methoden zur Ermittelung der Verseifungszahlen nicht, namentlich weil Phenolphtaleïn den Neutralpunkt nicht scharf genug anzeigen soll. Er verseift 5 g Öl mit 20 ccm $^1/_1$ n. KOH durch Kochen über kleiner Bunsenflamme auf dem Asbestsiebchen bis zur B. einer steifen Emulsion und schliefslicher Zugabe von 20 ccm verd. A., erhitzt dann im Wasserbade unter häufigem Rühren, bis die Seife eine weiche leimige M. bildet, löst in möglichst wenig verd. A., versetzt mit 20 ccm gesättigter NaCl-Lsg., erwärmt, giefst nach dem Erkalten durch ein kleines Leinwandläppchen, prefst ab, behandelt die zurückbleibende Seife, nochmals mit Kochsalzlsg., filtriert die Salzlsgg. nacheinander durch ein mit Kochsalzlsg. angefeuchtetes Filterchen und bestimmt im Filtrat das Alkali durch Titration mit $^1/_1$ n. HCl, Methylorange als Indikator. Die gefundenen ccm Salzsäure,

von der Kalilauge in Abrechnung gebracht, ergeben die Verseifungszahl für 5 g Öl. (Apoth.-Ztg. **16**. 425. 19/6.) Woy.

A. Kleiber, *Über Bestimmung der flüchtigen Säuren und der Chloride im Weine.* Im Auftrage der Kommission für Revision des schweizer Lebensmittelbuches hat Vf. geprüft, ob durch Titration des alkoh. Destillats von 100 ccm Wein der Essigsäuregehalt des Weines approximativ festgestellt werden könne. Es ist dies mit einer Genauigkeit von ± 0,2 % der Fall, wenn von 100 ccm Wein, während ca. 20 Minuten 68 ccm abdestilliert werden. Man titriert 50 ccm des alkoh., auf 100 ccm aufgefüllten Destillats. Läfst man bei der Essigsäurebestimmung durch Dest. mit Wasserdämpfen statt der in der deutschen Vorschrift geforderten 200 ccm Destillat 300 ccm übergehen, so ist die gefundene Essigsäure nur unbedeutend höher, auch bei weiterer Dest. gehen immer noch geringe Mengen von flüchtigen SS. über. Vf. empfiehlt daher, es bei 200 ccm Destillat zu belassen.

Zur Chlorbestimmung im Wein eignet sich die Mohr'sche Methode sehr gut. Man verkohlt den mit Soda neutralisierten Wein, laugt mit h. W. aus, neutralisiert genau mit verd. Salpetersäure und titriert nach Mohr, wobei als Endpunkt der Titration das Auftreten der geringsten Rotfärbung zu gelten hat. Der Farbenumschlag ist schärfer, wenn man die Fl. auf ca. 20 ccm eindampft. Die Volhard'sche Methode giebt stets etwas zu kleine Werte. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **39**. 295—300. 15/6. Zürich.) Woy.

Karl Windisch, *Mitteilungen aus der analytischen Praxis.* Unter der grofsen Zahl der 1900 in der Versuchsstation untersuchten *Handelsweine* genügten allen den gesetzlichen Ansprüchen an Extrakt, Extrakt minus = Gesamtsäure und Extrakt minus nicht flüchtiger SS., nur in 3 Fällen ging die Asche unter 0,14 g, in 6 Proben unter 0,15 g. Für den Extrakt „im Sinne des Weingesetzes" ist der 0,1 g übersteigende Zuckergehalt in Abzug zu bringen. Mehrere Weine waren überzuckert, ihnen mehr Zucker zugesetzt, als die Hefe zu vergären im stande war. (Chem.-Ztg. **25**. 521—22. 19/6. Önochemische Versuchsstation zu Geisenheim a. Rh.) Woy.

Eduard Spaeth, *Über Untersuchung und Zusammensetzung von Citronensäften.* Vf. giebt eine Zusammenstellung der bisher über die Zus. von Citronensaft und dessen Verfälschung vorliegenden Litteratur. Als Mittel, reinen Prefssaft von gestrecktem Safte oder Citronensäurelsgg. zu unterscheiden, bewährte sich die Bestimmung der Asche und ihrer Alkalität. 3 selbst geprefste Säfte waren frei von Weinsäure, hatten 9,41—11,56—10,10 g Extrakt in 100 ccm, verbrauchten 97,2—112,0—107,1 ccm n. S. zur Neutralisation, enthielten Citronensäure: 6,80—7,84—7,49 g berechnet, 7,98—9,97—8,90 g bestimmt, davon 1,18—2,13—1,41 g gebunden, ferner 1,43—1,59—1,20 g säurefreies Extrakt, 0,374—0,455—0,400 g Asche, 0,093—0,110 g P_2O_5. Die Alkalität der Asche entsprach 4,4—6,0—5,0 ccm n. S. Die Polarisation im 200 mm Rohr bei 18—20° C. war —0° 27′ bis 0° 30′.

Zur Bestimmung der Weinsäure neben Citronensäure kombiniert Vf. die Methoden Borntr äger und Fleischer mit der Reichsvorschrift für Bestimmung der Weinsäure in Wein. 10 ccm Citronensaft wurde mit W. auf 50 ccm verd. und 50 ccm A., sowie 5—10 ccm Bleiessig zugegeben. Der Nd. wird filtriert, mit verd. A. ausgewaschen, mit h. W. in ein Erlenmeyerkölbchen gespült, durch etwas groben Sand zerteilt, H_2S eingeleitet, ein Überschufs durch einen kräftigen Luftstrom beseitigt, filtriert, mit h. W. ausgewaschen und das Filtrat auf 10 ccm eingeengt. Diese 10 ccm werden mit n. KOH neutralisiert, 2,5 ccm Eg., 2 ccm einer 20 %igen Kaliumacetatlsg. und 40 ccm einer 20—25 %igen KCl-Lsg. zugesetzt, durch Reiben mit dem Glasstabe die Abscheidung des Weinsteins eingeleitet, 50 ccm 96 %igem A. zugegeben, nach 12—18 Stunden durch ein Asbestfilter filtriert Becherglas und Filterrückstand

zweimal mit 50%igem, dann mit abs. A. ausgewaschen, in h. W. gel. und titriert. Das Verf. giebt bei geringem Weinsäuregehalt verhältnismäfsig recht gute, bei hohem sogar sehr genaue Resultate.

Von den Methoden zur Bestimmung der Citronensäure bespricht Vf. diejenige von WARINGTON und GROSJEAN in ihrer Ausführungsweise nach WILLIAMS (The Analyst **14**. 25.) und BORNTRÄGER, sowie die von FLEISCHER (MOHR-CLASSEN, Titriermethode **1896**. 860), sämtliche auf Ausfällung der Citronensäure durch $CaCl_2$ beruhend. Wenn das von HILGER (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **4**. 49; **1901**. I. 540) zur Bestimmung der Äpfelsäure angegebene Verf. sich auf Fruchtsäfte anwenden läfst, könnte man die Citronensäure durch Differenz bestimmen, indem man das Filtrat obiger Bleifällung titriert, in 2 Teile teilt, in einem die Äpfelsäure und in dem anderen die Weinsäure bestimmt.

Citronensirup soll durch Aufkochen von 650 g Zucker und 350 g geklärtem und filtriertem Citronensaft hergestellt werden und müfste alsdann etwa 0,14 g Asche mit einer Alkalität von 1,7 ccm n. enthalten. Sirupe mit gestreckten oder verfälschten Säften würden unter diesen Grenzzahlen bleiben. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **4**. 529—41. 15/6. Laboratorium der Kgl. Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genufsmittel in Erlangen.) WOY.

Technische Chemie.

Francis A. J. Fitzgerald, *Darstellung von Graphit durch den Achesonprozefs*. Die Darst. von Graphit nach dem ACHESON-Prozefs beruht auf der Zers. von Carbiden, bezw. carbidartiger Verbb. durch Erhitzung im elektrischen Ofen. Vf. wendet sich zunächst gegen die von W. BORCHER's (Z. f. Elektrochemie September **1899**) erhobenen Prioritätsansprüche. Im Jahre der betreffenden Publikation BORCHER's wurden am Niagarafall nach dem ACHESON am 29. September 1896 erteilten USP. 568323 über 162000 Pfund Graphit fabriziert und in den Handel gebracht.

Nach dem ACHESON-Prozefs kann eine grofse Anzahl verschiedener Varietäten des Graphits dargestellt werden. Anthracitkohle giebt den meistenteils am besten verwendbaren Graphit. Gewöhnlicher Handelsgraphit enthält über 90% Kohlenstoff. Der Aschengehalt vermindert sich entsprechend der Dauer der Erhitzung. Kohlenelektroden müssen so lange graphitisiert werden, bis nur ein geringer Aschengehalt vorhanden ist. Das Leitungsvermögen für Elektrizität und Wärme nimmt nach der Graphitisierung der Kohle bedeutend zu. Bei der Einw. von HNO_3 und $KClO_3$ auf künstlichen Graphit werden die verschiedenen Varietäten des Graphits sehr verschieden schnell, aber schliefslich alle vollständig zu Graphitsäure oxydiert. Graphitisierte Anthracitkohle in Form der Stücke, wie sie dem Ofen entnommen werden, gleicht zuweilen in ihrer Struktur dem Ceylongraphit, und diese Ähnlichkeit wird noch gröfser, wenn die Stücke einem starken Drucke ausgesetzt werden. Beide Sorten verhalten sich aber sehr verschieden bei der Oxydation. Der künstliche Graphit wird unter Beibehaltung der ursprünglichen Form nur oberflächlich zu Graphitsäure oxydiert, während der Ceylongraphit bei gleichlanger Einw. der gleichen Oxydationsmittel zu einem feinen Pulver zerfällt, ein Verhalten, das von keinem künstlichen Graphit geteilt wird. (J. Soc. Chem. Ind. **20**. 444—45. 31/5. [19/4.*].) ALEXANDER.

J. A. Bradburn, *Die Darstellung von Soda durch den Ammoniakprozefs*. Vf. beschreibt tabellarisch den Absorptionsverlauf der Gase in den einzelnen Ringen eines neu erfundenen Turmes, der für eine Tagesproduktion von 50 Tons Na_2CO_3 berechnet ist. Trotzdem an der Basis der Druck einer Flüssigkeitssäule von 60′ Höhe vorhanden ist, wird dort weniger CO_2 absorbiert, als in den oberen Teilen des Turmes, wo der Druck bedeutend geringer ist. An der Basis des Turmes enthält

die Fl. die gröfste Menge NH_4Cl und $NaHCO_3$ und darum herrscht dort die gröfste Tendenz zur Umkehrung der Rk. unter B. von NaCl und NH_4HCO_3. (J. Soc. Chem. Ind. **20**. 442—43. 31/5. [3/5.*].) ALEXANDER.

J. G. A. Rhodin, *Darstellung löslicher Kalisalze aus Kalifeldspat (Orthoklas)*. Obgleich schon wiederholt Verss. gemacht worden sind, das im Orthoklas enthaltene Kalium künstlich in l. Salze überzuführen und so für Düngezwecke zugänglich zu machen, ist es noch nicht gelungen, ein praktisch leicht ausführbares und konkurrenzfähiges Verfahren zu finden. Dies erreicht Vf. durch das folgende Verfahren: 53 Teile gelöschter Kalk, 40 Teile rohes Kochsalz und 100 Teile fein gepulverter Feldspat werden eine Stunde lang auf 900° C. erhitzt. Es sind dann 80—90% des im Feldspat enthaltenen Kaliums in KCl übergeführt. Da bei der angewandten Temperatur weder Kalk, noch NaCl allein in gröfserem Umfange auf Feldspat einwirken, so nimmt Vf. an, dafs sich zunächst ein zeolithartiges Zwischenprod. aus Kalk und den Bestandteilen des Feldspats bildet, wobei das NaCl als halbflüchtiges Flufsmittel dient. Bei fortdauerndem Erhitzen findet dann eine weitere Rk. zwischen diesem Zeolith und NaCl statt. — Abänderungen des oben angegebenen Verhältnisses der Ingredienzen beeinträchtigen die Ausbeute an KCl stark. Der nach dem Auslaugen der l. Salze verbleibende Rückstand bildet ein für die Fabrikation von Glas sehr geeignetes Material. (J. Soc. Chem. Ind. **20**. 439—40. 31/5. [3/5.*].) ALEXANDER.

Paul Drawe, *Käufliches Kupferoxyd*. Vf. hat in mehreren Proben zur Verwendung in Glashütten bestimmten Kupferoxyds eine erhebliche Menge Cu_2O gefunden. Da Oxydul die Glasflüsse rot färbt, so hebt es entweder als komplementäre Farbe das Grün des Oxyds auf oder giebt dem Glase eine nicht gewünschte Nüance. Nachweis und Bestimmung des Cu_2O gründen sich auf die Rk.:

$$Cu_2O + H_2SO_4 = CuSO_4 + Cu + H_2O.$$

Man behandelt 1—2 g Substanz mit der 10fachen Menge Schwefelsäure 1:5, erwärmt, bis das schwammig oder pulverig abgeschiedene Kupfer rein rot erscheint, und filtriert durch ein Asbeströhrchenfilter. Der im Wasserstoffstrom geglühte und dann gewogene Rückstand wird in Salpetersäure gelöst, das Unlösliche und in der Lsg. das Kupfer bestimmt, letzteres auch in der ersten Lsg. (Z. f. angew. Ch. **14**. 586—87. 11/6.) WOY.

Karl Zulkowski, *Zur Erhärtungstheorie der hydraulischen Bindemittel*. (Fortsetzung von S. 63). Besondere Schwierigkeiten machte die Gewinnung des *Dicalciummetasilikats*, weil eine vollständige Schmelzung des Gemisches $SiO_2 + 2CaO$ mit den dem Vf. zur Verfügung stehenden Mitteln nicht möglich war — selbst nicht nach Zusatz von 5,4% BaO. Die Wasseraufnahme der zerrieselten geglühten MM. erreichte bis zu 4,8%, was einem Hydrat der empirischen Formel $2(SiO_2 \cdot 2CaO) \cdot H_2O$ entsprechen würde. Ein solches ist aber nach Vf.'s Theorien unmöglich, nach welcher sich an dem Prozefs eine doppelt so grofse Wassermenge beteiligen mufs, welche gleichzeitig eine Abspaltung der halben Kalkmenge als Hydrat bewerkstelligt. Er setzt den Mischungen deshalb 3,47% Borsäureanhydrid zu, wodurch sie vollständig schmelzbar werden, wodurch aber auch gleichzeitig ein Teil des Dicalciumsilikats in Monocalciumsilikat (23%) übergeführt werden mufste, bringt diese Änderungen in Rechnung und erzielt nun eine Schmelze, deren Wasseraufnahme seine theoretisch vorausgesehene nahezu erreicht (1 Mol. H_2O). Vf. sieht hierin von neuem den Beweis erbracht, dafs die *hydraulische Verb.* ein Dicalciummetasilikat darstelle.

Das vermeintliche *Tricalciumsilikat*, welches im *Portlandcement* enthalten sein soll, existiert nach Vf. nicht, sondern das aus einer Mischung $SiO_2 + 3CaO$ erzielbare Prod. besteht, wie er aus der Wasseraufnahme der gebrannten Mischung be-

rechnet hat, aus Kalk, Dicalciumortho- und Dicalciummetasilikat. (Chem. Ind. **24.** 317—21. [1/6.].) RUFF.

Karl Zulkowski, *Zur Erhärtungstheorie der hydraulischen Bindemittel.* (Forts. von vorst. Ref.) Vf. beschreibt die Herstellung u. Eigenschaften mehrerer Hydraulite, wie des *Kalkbariummetasilikats*, $SiO_2CaO \cdot BaO$, des *Dibarium-m-silikats*, $SiO_2 \cdot 2BaO$, des *Dimagnesium-m-silikats*, $SiO_2 \cdot 2MgO$, u. des *Tetracalcium-m-borats*, $B_2O_3 \cdot 4CaO$. Zu erwähnen ist, daſs die Wasseraufnahme beim Dibariumsilikat viel rascher verläuft, als bei der entsprechenden CaO-Verb. Aus dem Verhalten des Dimagnesium-m-silikats ist der Schluſs berechtigt, daſs nicht die gebundene, sondern die freie Magnesia an dem „Treiben" der Cemente die Schuld trägt. Wegen der Flüchtigkeit der Borsäure bei hoher Temperatur und der Dissociation ihrer Salze kann es wohl als ausgeschlossen gelten, einen Borsäurehydrauliten von bestimmter Zus. herzustellen. Es besteht aber eine Analogie zwischen den hydraulischen Verbb. der nahe verwandten Kieselsäure u. Borsäure. Die Erhärtung des Borsäurehydraulits beruht in ganz analoger Weise wie beim Ca-m-silikate auf der eintretenden Quellung des durch Abspaltung entstandenen Dicalcium-m-borats. (Fortsetzung folgt.) (Chem. Ind. **24.** 345—48. 15/6.) PROSKAUER.

H. C. Myers, *Die Zuckerrüben in Alkaliböden.* Vf. fand, daſs Zuckerrüben der Kleinwanzlebener Varietät, die auf Alkaliboden in Hooper (Utah) in unmittelbarer Nähe eines groſsen Salzsees, fast auf den Schlammablagerungen desselben, gebaut worden waren, einen auſsergewöhnlichen Reinheitsgrad u. Zuckergehalt zeigten. Der Zuckergehalt betrug durchschnittlich 16%. Da in dieser Gegend groſse Landstrecken brach liegen u. Bewässerung mittels artesischen Brunnen möglich ist, hat Vf. Proben des Bodens, des Wassers aus verschiedenen Tiefen und von Pflanzen, die in der dortigen Gegend wild wachsen, gesammelt u. untersucht. Die tabellarisch zusammengestellten Ergebnisse lassen sich im Auszuge nicht wiedergeben. Vf. kommt zu dem Schlusse, daſs Zuckerrüben nicht nur in der dortigen Gegend, sondern im allgemeinen sich für den Anbau in Alkaliböden sehr gut eignen, nicht nur weil sie selbst gut in solchen gedeihen, sondern auch weil sie dem Boden die für andere Pflanzen schädlichen Bestandteile entziehen u. so denselben reinigen. (J. Soc. Chem. Ind. 445—48. 31/5. [19/4.*].) ALEXANDER.

P. Soltsien, *Phytosteringehalt des Olivenöls.* Darüber, ob Olivenöl Phytosterin enthält, herrschen Meinungsverschiedenheiten. E. SCHMIDT verneint es in seinem Lehrbuche der pharmazeutischen Chemie, BÖMER hat (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **1.** 81; C. **98.** I. 638) Phytosterin in Olivenöl gefunden. Vf. hat Oliven aus Bari selbst abgepreſst und im erhaltenen Öle Phytosterin sicher nachgewiesen, er kann die Angaben BÖMER's in jeder Beziehung bestätigen. (Z. öffent. Ch. **7.** 184—85. 30/5. [17/5.] Görlitz.) WOY.

F. A. Bühler, *Neuerungen und Vorschläge auf dem Gebiete der Holzdestillation.* Vf. ergänzt seinen Artikel (Z. f. angew. Ch. **1900.** 637; C. **1900.** II. 356) durch Besprechung der neuen Erscheinungen auf dem Gebiete der Holzdestillation. (Z. f. angew. Ch. **14.** 610—21. 18/6.). WOY.

R. F. Wood Smith u. R. L. Jenks, *Arsen in Kohlen und Koks.* Da das Vorkommen von Arsen in nur aus Malz und Hopfen gebrauten Bieren, und darum in Malz selbst zweifellos feststeht, liegt die Vermutung nahe, daſs diese Verunreinigung aus den beim Mälzen benutzten Feuerungsmaterialien stammt. Da hierbei nur die sich verflüchtigende Arsenmenge in Betracht kommt, nicht aber die in der Asche fixiert bleibende Menge, haben Vff. eine Methode ausgearbeitet, um sowohl den flüchtigen, also auch den in der Asche verbleibenden Teil des in Brennmaterialien enthaltenen

Arsens zu bestimmen. Ein schwer schmelzbares, 50 cm langes Verbrennungsrohr wird 10 cm von dem einen Ende zu einem Durchmesser von ca. 2 mm ausgezogen, die folgenden 2 cm behalten den ursprünglichen Durchmesser und bilden, da auch das Ende des Rohres in ein langes Halsstück von 2—3 mm Durchmesser ausgezogen wird, ein kugelförmiges Reservoir. Das Halsstück wird mehrmals rechtwinklig gebogen und durch einen Kautschukstopfen mit einer mit arsenfreier verd. H_2SO_4 beschickten Waschflasche verbunden, die ihrerseits mit einer Saugpumpe in Verb. steht. In das freie Ende des Rohres werden 5—15 g des zu untersuchenden Brennmaterials in erbsengroßsen Stücken gebracht u. in einem gewöhnlichen Verbrennungsofen, während die Pumpe gelinde saugt u. einen starken Luftstrom über das Brennmaterial führt, zunächst durch gelindes Erhitzen von anhaftender Feuchtigkeit befreit u. dann, vom freien Ende ausgehend, stark geglüht. Zur vollständigen Veraschung ist eine ca. 3stündige Erhitzung nötig. Der Inhalt der Kugel wird dann mit verd. H_2SO_4 in die Flasche gespült, die Fl. auf ein bestimmtes Volum gebracht und in einem aliquoten Teil desselben der Arsengehalt im MARSH'schen Apparat bestimmt. Die erkaltete Asche wird zerrieben, mit verd. H_2SO_4 in eine kleine Kochflasche gespült, einige Minuten lang gelinde erwärmt und 12 Stunden lang stehen gelassen. Dann wird der Arsengehalt in gleicher Weise, wie vorher bestimmt. Auf diese Weise wurden gefunden in: 1 kg Anthracit 0,53 mg flüchtiges u. 3,77 mg fixiertes As, 1 kg Kokspulver 1,48 mg flüchtiges und 66,23 mg fixiertes As, 1 kg Gaskoks 2,96 mg flüchtiges und 66,23 mg fixiertes As. Acht verschiedene Proben Asche aus einem Darrofen, in dem ein Gemisch von 2 Teilen Anthracit und einem Teile Koks verbrannt wurde, enthielten 16,55—66,23 mg Arsen in einem kg Asche. (J. Soc. Chem. Ind. **20**. 437. 31/5.) ALEXANDER.

John Youl u. R. W. Griffith, *Der relative Gerbwert der verschiedenen Gerbmaterialien, die Geschwindigkeit ihrer Gerbung und Gewichtserhöhung und Angaben über die Qualität der erhaltenen Leder.* Vff. haben zunächst im Rahmen von Laboratoriumsverss., dann durch in grofsem Mafsstabe ausgeführte Verss. Unterss. angestellt, die sich auf den Gehalt der gebräuchlichen Gerbmaterialien an gerbenden Stoffen, den Verlauf des Gerbprozesses, die dabei statthabenden Vorgänge, den Einflufs von Luft und Licht auf die Gerblsgg. und die Qualität der durch die verschiedenen Gerbmaterialien erhaltenen Leder erstrecken. Von den tabellarisch niedergelegten Resultaten kann nur folgendes erwähnt werden. — Die Hautpulvermethode zur Bestimmung der Gerbstoffe giebt zuverlässige Resultate. — Die unter dem Namen „Blume" bekannte Ausscheidung der Gerblsgg. besteht aus der unl. Ellagsäure. Deren B. erfolgt auf Kosten der gerbenden Stoffe, und die Gerblsgg. verlieren infolgedessen bei längerem Stehen an der Luft an Gerbkraft. — Der Gerbvorgang besteht nicht nur in einer chemischen Vereinigung des Gerbstoffes mit der tierischen Faser, sondern es werden gleichzeitig unl. Stoffe auf der Faser und in den Poren niedergeschlagen. — Ein Teil des durch die tierische Haut den Gerblsgg. entzogenen Gerbstoffes ist durch reines W. wieder auswaschbar. — Da die Gerblsgg. mit der Zeit an Gerbkraft verlieren, so empfiehlt es sich, die Lsgg. sobald wie möglich zu erschöpfen. — Gewicht und Durchlässigkeit für W. der aus verschiedenen Gerbmaterialien erhaltenen Leder schwanken innerhalb ziemlich weiter Grenzen. (J. Soc. Chem. Ind. **20**. 426 bis 434. 31/5. [6/5.*] London Leather Industries Reseach Laboratory, HEROLD's Institute, S. E.) ALEXANDER.

Bibliographie.

Albrecht, F., Die wichtigsten elektrischen Maßeinheiten für Gleichstrom und die Messung verbrauchter elektrischer Energie, nebst kurzer Übersicht über die direkten Betriebskosten von Gleichstrom-, Licht- u. Kraftanlagen. Berlin (Energie) 1901. gr. 8. 18 SS. mit Holzschnitten. Mark 1.

Beilstein, F., Handbuch der organischen Chemie. 3. Auflage. Ergänzungsbände. Herausgegeben von der Deutschen chemischen Gesellschaft, redigiert von P. Jacobson. (4 Bände.) Hamburg 1901. gr. 8. — Lieferung 11—14 (Band I. Liefg. 11—14); SS. XXIV u. 641—860. Jede Liefg. Mark 1,80.

Band I, jetzt vollständig, 884 SS. Mark 25,20. — Handbuch der organischen Chemie. 3. Auflage. 4 Bände. 1894—99. 6858 SS. Mark 189, in 4 Halbfranzbänden Mark 207.

Bizzarri, D., Tabelle di Analisi chimica qualitativa dei principali Corpi inorganici, con spiegazioni teoriche-pratiche ed applicazioni all'esame dei materiali da costruzione. 2. edizione, rivedula e corretta. Torino 1901. 8. 216 pg. Mark 5,50.

Bolton, H. C., Select Bibliography of Chemistry 1492—1897. Section VIII: Academic Dissertations. Washington (Smiths. misc. Coll.) 1901. roy. 8. IV and 534 pg. Mark 12.

Select Bibliography of Chemistry 1492—1892. 1893. 1254 pg. Mark 20. — Supplement I (bringing the literature dwon to the close of 1897). 1899. 498 pg. Mark 9.

Bonne, G., Die Notwendigkeit der Reinhaltung der Deutschen Gewässer, vom gesundheitlichen, volkswirtschaftlichen u. militärischen Standpunkte aus erläutert durch das Beispiel der Unterelbe bei Hamburg-Altona. Leipzig 1901. gr. 8. VIII u. 239 SS. Mark 4.

Fischer, F., Die chemische Technologie der Brennstoffe. Teil II: Preßkohlen, Kokerei, Wassergas, Mischgas, Generatorgas, Gasfeuerungen. Braunschweig 1901. gr. 8. VIII u. 379 SS. mit 370 Abbildungen. Mark 15.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile, 1897—1901. 657 u. 387 SS. mit 722 Abbildungen. Mark 33.

Freysoldt, O., Die dissiparische Arbeitsmethode zur Behandlung flüssiger und gasförmiger Massen im Großbetriebe, besonders der Abwässer aus Städten, Bergwerken, Fabriken etc. Berlin 1901. gr. 8. 55 SS. mit 4 Tafeln u. 40 Abbildungen. Mark 3.

Friedländer, P., Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige, an der Hand der systematisch geordneten und mit kritischen Anmerkungen versehenen Deutschen Reichspatente dargestellt. Teil V: 1897—1900. Berlin 1901. Lex. 8. IV u. 1000 SS. Mark 40.

Teil I—IV: 1877—98. 1888—99. 624, 591, 1053 u. 1379 SS. Mark 138.

Gaube, J., Cours de Minéralogie biologique. Analyse minérale de la chair de l'homme et des animaux, déminéralisation et reminéralisation de l'homme, etc. Série III. Paris 1901. 8. 338 pg. Mark 6.

Séries I et II (Série I en 2. tirage). 1898—99. Mark 7,50.

Gonnermann, M., Tabellen für den täglichen Gebrauch im Laboratorium der Zuckerfabriken bei der Untersuchung der Säfte, Füllmassen, Zucker und Abläufe. Magdeburg 1901. 8. XII u. 232 SS. Leinenband. Mark 8.

Goret, M., Etude chimique et physiologique de quelques Albumens cornés de graines de Légumineuses. Paris 1901. gr. in-8. 85 pg.

Haenlein, F. H., Die Deutschen Reichspatente der Klasse 28 (Gerberei). Alphabetisch und sachlich zusammengestellt und mit Anmerkungen versehen. Freiburg 1901. gr. 8. 67 SS. Mark 2.

Haffner, B., Über den Einfluſs von Salzen auf die Säuregerinnung der Milch. Tübingen 1901. gr. 8. 15 SS. mit 5 Holzschnitten. Mark 0,80.

Hanausek, T. F., Lehrbuch der technischen Mikroskopie. Lieferung 3. Stuttgart 1901. gr. 8. SS. X u. 321—453 mit 70 Abbildungen. Mark 4,40.
Das jetzt vollständige Werk, 463 SS. mit 256 Abbildungen. Mark 14,40.

Heinz, R., Einige neuere Aufgaben der Pharmakologie. Erlangen (Pr. Luitp.-Festschr.) 1901. 4. Mark 0,90.

Jacobsen, E., Chemisch-technisches Repertorium. Übersichtlicher Bericht über die neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen u. industriellen Chemie, mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Litteratur. Jahrgang 39: 1900. Halbjahr II. 1. Hälfte. Berlin 1901. gr. 8. SS. 489—672 mit Abbildungen. Mark 4,60.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. Liebig und H. Kopp, herausgegeben von **G. Bodländer**. Für 1897. Heft II. Braunschweig 1901. gr. 8. SS. 321—640. Mark 10.

Koch, L., Die mikroskopische Analyse der Drogenpulver. Ein Atlas für Apotheker, Drogisten und Studierende der Pharmazie. Band I: Die Rinden und Hölzer. Lieferung 3. Berlin 1901. 4. SS. IV u. 111—67 mit 5 Tafeln. Subskriptionspreis Mark 3,50.
Band I, jetzt vollständig, 32 und 171 SS. mit 14 Tafeln. Subskriptionspreis Mark 10,50, Einzelpreis Mark 12.

Kunkel, A. J., Handbuch der Toxikologie. 2. Hälfte. Jena 1900. gr. 8. SS. X u. 565—1117. Mark 12.
Das jetzt vollständige Werk, 1127 SS., Mark 24.

Lambert, T., Bone Products and Manures. Recent improvements in manufacture of Fat, Glue, Animal Charcoal, Size, Gelatine, Manures. London 1901. 8. 162 pg. with 21 plans and diagrams. cloth. Mark 7,80.

Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien. Handbuch für Chemiker, Mediziner und Pharmazeuten. 3., vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. Allgemeiner Teil. Hamburg 1901. gr. 8. VII u. 213 SS. mit 166 Abbildungen. Mark 7.

Mentin, N. F., Lehrbuch der Pharmakognosie (Materia medica). Lehre von den in der Medizin angewandten Rohstoffen des Pflanzen- und Tierreichs. 2., sehr vermehrte Auflage von **A. Ginsberg** (Russisch). St. Petersburg 1901. 8. 565 SS. mit 1 Tafel u. 119 Abbildungen. Mark 18.

Nernst, W., und **Schönflies, A.**, Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften. Kurzgefaſstes Lehrbuch der Differential- u. Integralrechnung, mit besonderer Berücksichtigung der Chemie. 3. Auflage. München 1901. gr. 8. Mark 10.

Paal, M., Zur Kenntnis der Albuminpeptone. Erlangen (Pr. Luitp.-Festschr.) 1901. 4. Mark 1.

Pagel, A., Chemie und landwirtschaftliche Nebengewerbe. 7. Auflage, bearbeitet von **G. Meyer**. Leipzig 1901. 8. VIII und 166 SS. mit 37 Abbildungen. Mark 2.

Paul, T., Entwurf zur einheitlichen Wertbestimmung chemischer Desinfektionsmittel.

Mit besonderer Berücksichtigung der neueren physikalisch-chemischen Theorien der Lösungen. Berlin 1901. 8. VII u. 59 SS. mit 8 Abbildungen. Mark 1,40.

Polstorff, K., Leitfaden der qualitativen Analyse und der gerichtlich-chemischen Analyse. Leipzig 1901. gr. 8. 144 SS. Mark 2.

Proelss, H., Beiträge zum Nachweis von Alkaloiden, Glykosiden u. Bitterstoffen bei forensisch-chemischen Arbeiten. München 1900. 8. 74 SS.

Richter, M. M., Lexikon der Kohlenstoffverbindungen. 2. Auflage der „Tabellen der Kohlenstoffverbindungen nach deren empirischen Zusammenstellung geordnet". Supplement I (Ergänzung bis zum Schluſs des Jahres 1900). Hamburg 1901. gr. 8. Mark 10.
Lexikon der Kohlenstoffverbindungen. 1900. 2481 SS. Mark 70,20.

Strunz, F., Beiträge zur Entstehungsgeschichte der stöchiometrischen Forschung. Eine Kritik der induktiven Naturwissenschaft. Berlin 1901. 8. 150 SS. Mark 3.

Vanino, L., u. **Seitter, E.**, Der Formaldehyd. Seine Darstellung u. Eigenschaften, seine Anwendung in der Technik und Medizin. Wien 1901. 8. VI u. 96 SS. mit 10 Abbildungen. Mark 2.

Villavecchia, V., **Fabris, G.**, e **Hanau, C.**, Dizionario di Merciologia e di Chimica applicata alla conoscenza dei prodotti delle cave e miniere, del suolo e dell'industria, con speciale riguardo ai prodotti alimentari, chimici e farmaceutici. 2. edizione, completamente riveduta, corretta ed aumentata. Parte I: A—F. Genova 1901. 8. 320 pg. Mark 4,50.

Waldheim, M. v., Die Serum-, Bakterientoxin- u. Organpräparate. Ihre Darstellung, Wirkungsweise. Wien 1901. 8. 448 SS. Mark 6.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Kl. 12l. Nr. 121525 vom 16/1. 1900. [2/7. 1901].

Paul Schoop, Zürich, *Apparat zur Elektrolyse von Flüssigkeiten, insbesondere zur Herstellung von Bleichflüssigkeit.* Der App. besteht aus einer Anzahl parallel u. nahe bei einander angeordneten, schmalen, langgestreckten Rinnen aus nicht leitendem Material (Ebonit, Glas, Porzellan, Marmor, festen KW-stoffen), in welche die Elektroden derart eingelegt werden, daſs jede Elektrode die Scheidewand zweier benachbarter Rinnen durchdringt, daher zugleich in diesen beiden Rinnen zu liegen kommt und als doppelpolige Elektrode wirkt. Die Elektroden sind dabei so gestaltet, daſs die Seite, welche als Kathode fungieren muſs, eine erheblich geringere Oberfläche erhält, als die zur Anode bestimmte Seite, welche ungefähr quadratische Form hat, während die Kathodenseite einen fingerartigen Ansatz dazu erhält. Die Elektroden sind in sehr geringem Abstand voneinander ($2^1/_2$ bis höchstens 5 mm) angeordnet. Diese Rinnen werden von der zu elektrolysierenden Fl. (Kochsalzlsg.) mit groſser Geschwindigkeit durchströmt, so daſs der Elektrolyt gleichsam in Flüssigkeitsfäden zerlegt wird, in welcher Form er einer energischen u. erfolgreichen Elektrolyse unterliegt.

Kl. 12l. Nr. 122266 vom 20/3. 1900. [5/7. 1901].

W. Rathenau, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von siliciumfreiem Calciumcarbid aus siliciumhaltigem Rohmaterial unter gleichzeitiger Gewinnung von Ferrosilicium oder anderen Siliciummetallverbindungen.* Einzelne Metalle oder Metallverbb., insbesondere Eisen und dessen Oxyde, ferner Kupfer und Kupferlegierungen haben

die Eigenschaft, den gesamten Siliciumgehalt der auf Carbid zu verarbeitenden Mischung aufzunehmen, wenn die betreffenden Metalle oder Metallverbb. in solchem Verhältnis beigemischt werden, als dem vorhandenen Silicium entspricht. Durch Absetzenlassen der Carbidschmelze können die entstehenden Siliciummetalle in gesonderter Schicht unterhalb des Calciumcarbids angesammelt u. von letzterem durch Abstechen getrennt werden.

Kl. 12l. Nr. 121932 vom 4/4. 1900. [5/7. 1901].

Henry Albert Cohn, Paris, u. **Edmund Geisenberger**, Chêne-Bourg (Schweiz), *Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Ätzalkali und Chlor aus Chloralkalilösungen.* Durch Abkühlung auf etwa —30 bis —38° scheidet man das bei der Elektrolyse entstehende Ätzalkali, z. B. Ätznatron, während der Elektrolyse in fester Form ab. Bei der in der Patentschrift angegebenen Vorrichtung wird das feste Ätzalkali ununterbrochen von der cylindrischen, drehbaren Kathode durch Kratzmesser abgeschabt.

Kl. 12l. Nr. 122489 vom 5/4. 98. [5/7. 1901].

L. J. Dorenfeldt, Rheindürkheim a/Rh., *Verfahren, Ablaugen der Zellstofffabrikation aus Esparto, Holz etc. zur Verwertung durch Verbrennung mittels Zerstäubens durch Düsen geeignet zu machen.* Zur Erhöhung des Heizwertes werden die Ablaugen bis zu einem solchen Grad (40—50° Bé.) eingedampft, daß sich feste Ausscheidungen bilden, und erst nach der in heißem Zustande erfolgten Filtration zerstäubt.

Kl. 12m. Nr. 121973 vom 2/12. 99. [1/7. 1901].
(Zus.-Pat. zu Nr. 120317 vom 30/3. 99.; vgl. C. **1901**. I. 1126.)

W. H. Bresler, Delft (Holland), *Verfahren zur Herstellung von Strontiumcarbonat aus Strontiumsulfat.* Um die Umsetzung gemäß dem Verfahren des Hauptpatents zu beschleunigen, werden dem Reaktionsgemisch lösend auf Strontiumsulfat wirkende Salze, wie Chlornatrium, zugesetzt.

Kl. 12o. Nr. 121975 vom 24/12. 99. [2/7. 1901].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung hydrierter cyklischer Aldehyde.* Die nach dem Verf. der Patente 119879 (C. **1901**. I. 1025) u. 121976 (C. **1901**. II. 151) erhältlichen *Hydrobenzylaminbasen* vom Typus I. u. II. gehen beim vorsichtigen Behandeln mit oxydierenden Agenzien in die entsprechenden *Hydrobenzylidenverbindungen* über, aus denen beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren hydrierte *cyklische Aldehyde* (Terpenaldehyde) abgespalten werden. Aus dem Trimethyltetrahydrobenzylanilin (Patentschrift 119879, Beispiel II.; C. **1901**. I. 1025) erhält man mit Bichromat und Schwefelsäure den *Trimethyltetrahydrobenzaldehyd* (III.), ein farbloses, dünnes Öl, das in konzentriertem Zustande

I.	II.	III.
(C<)(C<)·C·CH_2·NHR	(C<)·(C<)·CH·CH_2·NHR	CH_2·$C(CH_3)_2$·C·CHO
(C<)(C<)·CH	(C<)·(C<)·CH_2	$CH(CH_3)$·CH_2·CH

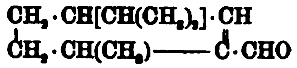
intensiv stechend und entfernt nach Cedernholz, in sehr verd. Zustande deutlich nach Veilchen riecht. Kp_{18}. 90—91°. Aus *Trimethylhexahydrobenzylanilin* entsteht wie beschrieben *Trimethylhexahydrobenzaldehyd* (IV.), ein farbloses, im Vakuum unzersetzt destillierbares Öl von pflanzenartigem, stechendem Geruch. Zur Darst. von *Isopropylmethylhexahydrobenzaldehyd* (V.) behandelt man *Isopropylmethylhexahydrobenzyläthyl-*

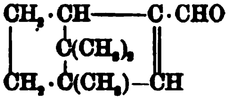
IV. CH_2·$C(CH_3)_2$·CH·CHO
$CH(CH_3)$·CH_2·CH_2

V. CH_2·$CH[CH(CH_3)_2]$·CH_2
CH_2·$CH(CH_3)$——CH·CHO

amin mit Wasserstoffsuperoxyd; aus dem dabei entstehenden zähen, farblosen Harz wird der Aldehyd durch Kochen mit verd. Schwefelsäure abgeschieden; farbloses, sehr stehend riechendes Öl, dessen Geruch in verd. Zustande an den des Geranium-

öls erinnert. Die Bisulfitverb. krystallisiert in farblosen Nadeln und wird schon durch kaltes W. partiell gespalten. Der aus *Isopropylmethyltetrahydrobenzylanilin* dargestellte *Isopropylmethyltetrahydrobenzaldehyd* (VI.) bildet ein farbloses, in konzentriertem Zustande stechend, verd. angenehm orangeschalenartig riechendes Öl, das unter 15 mm bei 98° siedet. Der aus der entsprechenden Tetrahydrobenzylaminbase dargestellte Aldehyd (VII.) ist ein farbloses, stechend riechendes Öl, Kp_{15}. 104—105°.

VI. 

VII. 

Die krystallinische Doppelverb. mit Natriumbisulfit wird schon durch W. in ihre Komponenten gespalten. Die beschriebenen Aldehyde sollen als solche oder nach ihrer Kondensation mit Ketonen als Riechstoffe Verwendung finden.

Kl. 12o. Nr. 122096 vom 21/1. 1900. [5/7. 1901].
(Zus.-Pat. zu Nr. 114396 vom 2/4. 99.;
frühere Zus.-Pat.: 120863. 120864 u. 120865; C. **1901.** I. 1303.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Carbaminsäureestern sekundärer Alkohole.* Zur Darst. der in den Patenten 114396 und 120865 genannten *Carbaminsäureester* sekundärer AA. läfst man statt auf die einfachen Kohlensäureester der betreffenden sekundären AA. auf gemischte Kohlensäureester der allgemeinen Formel CO(OR)(OR') (in welcher R das Radikal eines der in den Patenten 114396 und 120865 genannten sekundären AA., R' ein beliebiges Alkylradikal von geringerem Molekulargewicht als R bedeutet) Ammoniak einwirken, z. B. gemäfs der Gleichung:

$$CO(OC_2H_5)[O\cdot CH(CH_3)(C_3H_7)] + NH_3 = C_2H_5OH + CO(NH_2)[O\cdot CH(CH_3)(C_3H_7)].$$

Die als Ausgangsmaterialien dienenden AA. kann man durch Einw. der sekundären AA. auf die Chlorkohlensäurealkylester darstellen, es sind wasserhelle Ole von angenehmem, fruchtätherartigem Geruch.

Methyläthylcarbinoläthylcarbonat	Kp.	151—152°
Diäthylcarbinoläthylcarbonat	„	167—169°
Methylpropylcarbinoläthylcarbonat	„	170—171°
Methylpropylcarbinolmethylcarbonat	„	158—162°
Methylisopropylcarbinoläthylcarbonat	„	167—170°
Äthylpropylcarbinoläthylcarbonat	„	185—186°
Äthylisopropylcarbinoläthylcarbonat	„	178—180°
Methylbutylcarbinoläthylcarbonat	„	189—191°
Äthylisobutylcarbinoläthylcarbonat	„	194—196°
Methyl-α-methylpropylcarbinoläthylcarbonat	„	183—186°
Methyl-α-äthylpropylcarbinoläthylcarbonat	„	195—196°
Dipropylcarbinoläthylcarbonat	„	202—205°.

Kl. 12p. Nr. 122098 vom 3/10. 97. [3/7. 1901].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Tanninformaldehydverbindungen.* Zur Darst. von *Tanninformaldehydeiweifskörpern* behandelt man *Formaldehydeiweifskörper*, bezw. formaldehydhaltige Lsgg. von *Eiweifskörpern* mit *Tannin.* Die Produkte sollen als Darmadstringenzien Verwendung finden.

Kl. 12q. Nr. 122046 vom 16/11. 1900. [1/7. 1901].
(Zus.-Pat. zu Nr. 116467 vom 31/5. 1900; vgl. C. **1901.** I. 149.)

Walther Löb, Bonn, *Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Benzidinen.* Um die Stromausbeute in der zweiten Phase des Verf. des Hauptpatentes zu erhöhen,

wird nach Erreichung der Azoxyphase der Elektrolyt nicht, wie nach dem Hauptpatentverfahren, mit Schwefelsäure, sondern mit Salzsäure unter Zusatz von Zinnchlorür (bei unangreifbaren Elektroden), oder bei Anwendung von einer Zinnkathode ohne diesen Zusatz mit Salzsäure angesäuert. Bemerkenswert ist noch, daſs die rein chemische Reduktion des Azoxybenzols mittels Salzsäure und Zinnchlorür Anilin ergiebt.

Kl. 12q. Nr. 122145 vom 17/11. 1900. [5/5. 1901].

Knoll & Co., Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung unvollständig acetylierter Polyhydroxylverbindungen.* Erhitzt man die durch direkte Acetylierung leicht erhältlichen Peracetylverbindungen mit den unveränderten Ausgangskörpern in den berechneten Mengenverhältnissen, so verteilen sich die Acetylgruppen über die Gesamtmenge der vorhandenen acetylierbaren Hydroxyle. Aus gleichen Teilen *Glycerin* und *Triacetin* entsteht bei 200° *Monacetin*, $Kp_{16,5}$. 158°. Aus *Resorcin* und *Resorcindiacetat* erhält man durch Erhitzen auf 170° ein beim Abkühlen nicht erstarrendes Öl, *Resorcinmonoacetat.* Erhitzt man gleiche Teile *Pyrogallol* und *Pyrogalloltriacetat* oder 2 Tle. Pyrogallol mit 3 Tln. *Pyrogalloldiacetat* auf 160°, so entsteht reines *Pyrogallolmonoacetat*, l. in W., Kp_{25}. ca. 185°. *Anthrapurpurintriacetat* giebt mit *Anthrapurpurin* bei 200° *Anthrapurpurindiacetat*, F. ca. 175° (aus Eg. krystallisiert).

Kl. 22a. Nr. 122149 vom 21/9. 1900. [5/7. 1901].
(Zus.-Pat. zu Nr. 96669 vom 1/5. 97.; C. **98.** II. 317.)

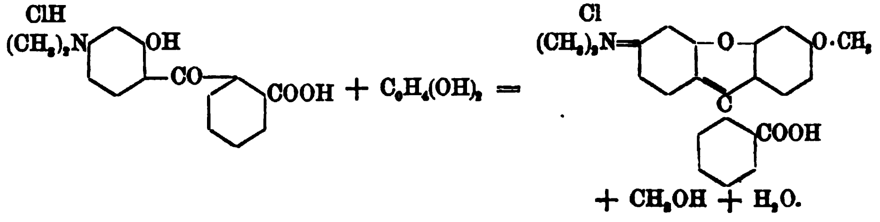
Kalle & Co., Biebrich a/Rh., *Verfahren zur Darstellung primärer Disazofarbstoffe aus α_1-β_2-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure.* Zur Darst. von primären Disazofarbstoffen für Wolle aus der *α_1-β_2-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure* werden in dem Verf. des Hauptpatents zur zweiten Kuppelung an Stelle der Zwischenprodd. aus p-Diamin und Oxycarbonsäuren die Diazoverbb. unsulfierter Monamine verwendet.

Kl. 22a. Nr. 122288 vom 15/2. 99. [3/7. 1901].
(Zus.-Pat. zu Nr. 101274 vom 24/1. 97.; vgl. C. **99.** 954.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Herstellung schwarzer Diazofarbstoffe.* Um gemäſs dem Verf. des Hauptpatentes Farbstoffe zu erhalten, welche mit Chrombeizen färben, werden die dort verwendeten *Amidodiphenylaminsulfosäuren*, bezw. deren Homologe durch ihre *Oxycarbonsäuren* ersetzt. Dieselben werden erhalten durch Umsetzung von *p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure* mit *p-Amidosalicylsäure*, bezw. *p-Amidokresotinsäure* und darauffolgende Reduktion.

Kl. 22b. Nr. 122289 vom 1/2. 1900. [3/7. 1901].
(Zus.-Pat. zu Nr. 108419 vom 30/4. 97.; vgl. C. **1900.** I. 1183.)

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Rhodoläthern.* Gemäſs dem Verf. des Hauptpatents gelangt man zu Rhodoläthern, wenn man das Resorcin durch dessen Mono- u. Dialkyläther ersetzt, d. h. indem man die *Dialkylamidooxybenzoylbenzoësäuren* mit *Monomethylresorcin-* oder *Dimethylresorcinäthern* in geeigneten kondensierenden Lösungsmitteln kondensiert. Die Tendenz zur Rhodolbildung ist eine so starke, daſs bei Anwendung von Mono-



methylresorcin der Methan-KW-stoff der Benzoylsäure die Parastelle zur alkylierten Hydroxylgruppe aufsucht, und daſs sogar das sonst so indifferente Dimethylresorcin unter Abspaltung von A. glatt reagiert gemäſs obiger Gleichung.

Die Rhodoläther besitzen, im Gegensatz zu den Rhodolen, basische Eigenschaften; aus den Lsgg. ihrer Salze in verd. A. werden sie durch Alkalien gefällt, während umgekehrt die Rhodole sich in verd. A. nur unter Zusatz von Ammoniak lösen und mit Salzsäure ausgefällt werden. Der *Dimethylrhodolmethyläther* bildet ein rotbraunes Pulver, wl. in W., ll. in A. mit roter Farbe. Die Lsgg. fluoreszieren stark. Natronlauge fällt aus den Lsgg. die freie Farbstoffbase als hellroten Nd. aus. Der Farbstoff löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Verdünnen in scharlachrot umschlägt. Tannierte Baumwolle und Seide werden von den Rhodoläthern in blaueren und seifenechteren Tönen angefärbt, als von den Rhodolen.

Kl. 22b. Nr. 122352 vom 26/7. 1900. [3/7. 1901].

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Farbstoffen der Phtaleïnreihe.* Durch Kondensation von in der Amidogruppe *alkylierten* oder *alphylierten Amidooxybenzoylbenzoësäuren* mit *Pyrogallol*, *Gallussäure*, *Tannin* oder *Gallaminsäure* in Ggw. von Schwefelsäure werden gebeizte Wolle und Baumwolle in tiefen, violetten bis dunkelblauen Tönen walk- u. lichtecht färbende Phtaleïnfarbstoffe erhalten, welche in saurem Bade l. sind u. daher gebeizte Wolle besser als die meisten blauen, bezw. violetten Alizarinfarben und ebenso echt wie diese färben. Beschrieben ist die Darst. der Farbstoffe 1. aus *Dimethylamidooxybenzoylbenzoësäure* und Pyrogallol oder Gallussäure, Gallaminsäure oder Tannin; 2. aus *o-Tolylamidooxybenzoylbenzoësäure* (aus *m-Oxyphenyl-o-tolylamin* und *Phtalsäure*) und Pyrogallol; 3. aus *Phenylalkylamidooxybenzoylbenzoësäure* (aus *m-Oxyphenylalkylamidobenzol* und Phtalsäure). Das m-Oxyphenylalkylamidobenzol wird durch Erhitzen von *Resorcin* mit *Monoalkylanilin* in Form eines im Kältegemisch erstarrenden Öls erhalten.

Kl. 22a. Nr. 122233 vom 7/8. 1900. [1/7. 1901].

Joh. Rud. Geigy & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung gelber Wollfarbstoffe.* Grünlich- bis orangegelbe Farbstoffe erhält man nach dem Verf. der Patentschrift 40746 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. Ref. 669 und C. **87**. 1423) durch Kondensation von Isatin mit Hydrazinsulfosäuren. Es hat sich nun gezeigt, daſs bei Verlegung der Sulfogruppe von dem Hydrazin in das Isatinmolekül durch Kondensation der Sulfosäure des Isatins mit unsulfurierten Hydrazinen man zu Farbstoffen gelangt, die sich denen der Patentschrift 40746 gegenüber durch eine gelbere, frischere Nüance und gröſseres Egalisierungsvermögen auszeichnen. Während z. B. der Farbstoff aus Isatin und Phenylhydrazinsulfosäure der Patentschrift 40746 ein grünliches Gelb liefert, giebt die isomere Verb. aus Isatinsulfosäure und Phenylhydrazin rein gelbe, infolge Wegfalls des Grünstichs auch lebhaftere Färbungen. Die Isatinsulfosäure wird durch vorsichtige Sulfurierung von Isatin gewonnen. Sie ist wahrscheinlich identisch mit der einzigen bis dahin bekannten, von G. u. A. Schlieper (Liebig's Ann. **120**. 1) durch Oxydation von Indigokarmin erhaltenen Isatinsulfosäure.

Kl. 39b. Nr. 122166 vom 28/10. 1900. [3/7. 1901].

Zühl & Eisemann, Berlin, *Verfahren zur Herstellung celluloidartiger Massen.* Der zur Herst. celluloidartiger Prodd. bisher verwendete *Campher* soll ganz oder teilweise durch folgende, vom Naphtalin sich ableitende Ketone ersetzt werden: *Methylnaphtylketon*, *Dinaphtylketon*, *Methyloxynaphtylketon*, *Dioxydinaphtylketon*; dieselben besitzen vor dem in gleicher Weise bereits benutzten Benzophenon, Oxyacetophenon, Benzoïn etc. Vorzüge; insbesondere erteilen sie dem Celluloid keinen unangenehmen Geruch und krystallisieren nicht aus.

Kl. 40b. Nr. 122312 vom 16/12. 1900. [1/7. 1901].

Aluminium- und Magnesium-Fabrik, Hemelingen bei Bremen, *Verfahren zum Legieren von Magnesium mit Metallen und Metalllegierungen.* Um Magnesium in beliebigen Mengenverhältnissen mit Metallen und Metalllegierungen, insbesondere solchen mit einem höheren F., als dem des Magnesiums, zu legieren, wird Magnesium mit einem Flufsmittel (Gemenge von Chlormagnesium, Chlorkalium u. Chlornatrium, dem etwas Fluorcalcium zugesetzt ist), geschm., u. in das so erhaltene Magnesiumbad werden die zu legierenden Metalle oder Metalllegierungen eingetaucht. Die Metalle, z. B. Gold, Silber, Kupfer und Nickel, vereinigen sich fast augenblicklich mit dem flüssigen Magnesium, obgleich deren F. 500—1000° höher liegt, als der des Magnesiums. Sehr schwer schm. Metalle werden in fein zerteilter Form eingetragen.

Kl. 40b. Nr. 122544 vom 3/10. 1900. [1/7. 1901].

George François Jaubert, Paris, *Verfahren der Herstellung von Kaliumnatriumlegierungen im Vakuum.* Ein Gemisch von Kalium und Ätznatron oder umgekehrt von Natrium und Ätzkali wird auf ca. 200—300° erhitzt und der Bodensatz, der sich über der Bodenschicht von Ätzkali befindet, erkalten gelassen. Derselbe stellt nun die Legierung dar, deren Kaliumgehalt je nach den angewandten Mengenverhältnissen von 0—80% variiert werden kann. Die Legierungen NaK_2 und NaK sind bei gewöhnlicher Temperatur fl. und ähneln dem Quecksilber; sie sind viel leichter wie Wasser und schwimmen auf schwerem Petroleum; sie lassen sich sehr leicht oxydieren und überziehen sich schon in der Kälte mit einer schwärzlichen Oxydschicht. Sie wirken in vielen Fällen, in denen das Natrium ohne Wirkung ist.

Kl. 53e. Nr. 121907 vom 28/9. 99. [2/7. 1901].

Friedrich Joseph Freiherr **v. Mering**, Halle a/S., *Verfahren zur Herstellung eines Nährmittels, bezw. Nährmehls aus Magermilch und Eidotter, eventuell unter Zusatz von Kohlehydraten.* Um ein haltbares, besonders für Kinder geeignetes Nährmittel, bezw. Nährmehl unter Ersatz des Milchfettes durch Eidotterfett herzustellen, werden *Eidotter* und *Magermilch*, jedes für sich oder in Mischung im Vakuum eingetrocknet. Die beiden Substanzen werden in der dem gewünschten, bezw. günstigsten Nährstoffverhältnis entsprechenden Menge mit Hafermehl oder einem anderen Getreidemehl und mit reinster, krystallisierter Glucose, bezw. mit Milchzucker, bezw. Rohrzucker vermischt. Das so hergestellte Mehl liefert beim einfachen Kochen mit Wasser die fertige Kindernahrung. Soll die Stärke eine weitere Aufschliefsung erfahren, so kann das Mehl zu Zwieback verbacken und dieser in fein gemahlenem Zustande verwendet werden.

Schlufs der Redaktion: den 1. Juli 1901.

Klasse:

gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin. 8/12. 1900.

22a. A. 7588. **Disazofarbstoff.** Verfahren zur Darstellung eines substantiven sekundären — aus Monoacetyldiamidokresolmethyläther. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin. 8/12. 1900.

22a. A. 7715. **Disazofarbstoff,** Verfahren zur Darstellung eines substantiven sekundären — aus Nitroamidokresolmethyläther. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin. 30/1. 1901.

22b. L. 14741. **Ketonfarbstoffe,** Verfahren zur Darstellung lackbildender — aus $\alpha_1 \alpha_4$-Dioxynaphtalin. Dr. Martin Lange, Amsterdam. 29/9. 1900.

22f. C. 9782. **Schwefelbariumlösungen,** Verfahren zur Reinigung von —. Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a. M. 15/4. 1901.

11. Juli 1901.

12i. B. 28721. **Schwefelsäureanhydrid,** Verfahren zur Absorption von —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 26/2. 1901.

12i. H. 24816. **Schwefelnatrium,** Verfahren zur Darstellung von — unter gleichzeitiger Gewinnung von Salzsäure. R. Haack, Brüssel. 2/11. 1900.

12i. R. 14895. **Schwefelsäure-Kontaktprozess,** Verfahren zur Reinigung schweflige Säure enthaltender Gase für den —. Dr. Hermann Rabe, St. Petersburg. 16/6. 1900.

12o. R. 13798. **Benzaldehyd,** Verfahren zur Darstellung von — aus Benzol. Küchler & Buff mit beschränkter Haftung, Krefeld. 18/12. 99.

12q. G. 14880. **Pikrinsäure,** Verfahren zur Darstellung von —. Adolf Gutensohn, London E. 27/9. 1900.

Klasse:

22a. C. 9677. **Azofarbstoffe,** Verfahren zur Darstellung von — mittels Chlormetanilsäure. Chemische Fabrik von Heyden, Aktien-Gesellschaft, Radebeul b. Dresden. 27/2. 1901.

22b. F. 13804. **Farbstoff,** Verfahren zur Darstellung eines blauen, beizenfärbenden —. Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 14/9. 1900.

22f. E. 5694. **Bleikarbonat,** Verfahren zur Herstellung von — oder Bleisulfat. Arthur Henry Eyles, Henry Staples Rapelye u. Addison Applegate, Mount Vernon, Westchester County, Staat New York. 20/12. 97.

22i. K. 20214. **Leim,** Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von stab- oder streifenförmigem —. Lovell Lasel Kelsey, Guilford, New Haven, V. St. A. 15/10. 1900.

23d. M. 17820. **Ölsäure,** Verfahren zur Behandlung von Fettkörpern zwecks Umwandlung der — in feste Fettsäuren. Paul Magnier, Pierre Armand Brangier und Charles Tissier, Paris. 2/10. 99.

30i. G. 15251. **Formaldehydlösungen,** Verfahren zur Darstellung fester —. Dr. Robert Groppler, Berlin. 16/1. 1901.

30i. R. 12554. **Desinfektionsmittel,** Herstellung eines — mit Hilfe von Ozon. Dr. Th. Weyl, Charlottenburg. 25/10. 98.

30i. St. 6824. **Desinfektionsmittel,** Verfahren zur Herstellung eines geruchlosen — aus Formaldehyd. Lysoform, Ges. m. b. H., Berlin. 20/2. 1900.

49f. M. 19140. **Oxydbildung,** Verfahren zum Glühen von Gegenständen aus oxydierbarem Metall unter Vermeidung von —. Gustav Möller, Hohenlimburg i. W. 19/1. 1901.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich

R. FRIEDLAENDER & SOHN in BERLIN NW.

Vor Kurzem erschien in unserem Verlage:

Ferd. Tiemann,

Ueber die drei Lemongrasölaldehyde des Herrn W. Stiehl.

50 Seiten in 8. — Preis 1 Mark.

Geschichte und Systematik der Indigo-Synthesen mit specieller Berücksichtigung der einschlägigen Patentliteratur.

Von **Arnold Reissert.**

27 Seiten gr. 8. — Preis 1 Mark.

Die **Fabrikate** der **Sanitäts-Porzellan-Manufaktur** **W. Haldenwanger**

Abdampfschalen, Schmelztiegel, Kasserollen, Mörser etc. etc.
sind durch sämmtliche Handlungen chemisch-pharmaceutischer Apparate
zu **beziehen.**

Welcher tüchtige, kapitalkräftige

= Chemiker =

würde gemeinschaftlich mit tücht. Kaufmann das wertvolle deutsche **Patent** eines chem. Artikels erwerben und ausnützen? Suchender hat den Artikel in Deutschland eingeführt und stehen glänzende Gutachten und Empfehlungen erster Behörden zu Diensten. Nur rasch entschlossene Herren wollen sich mit Angabe des verfügbaren Kapitals unt. N. J. 1354 an **Rudolf Mosse, Nürnberg** wenden.

R. FRIEDLAENDER & SOHN, BERLIN, NW., Carlstr. 11.

Lager-Cataloge:

Chemie: No. 412, 413, 414.

No. 412. Chemie I. Reine Chemie. Geschichte. Alchemie. Zeitschriften. Vermischtes. Lehrbücher. Mineralogische Chemie. Physikal. Chemie.

No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie. Physiologische Chemie. Agricultur-Chemie. Pharmacie. Nahrungsmittel. Wasser. Luft.

No. 414. Chemie III. Chemische Technologie. Explosivstoffe. Oele. Farben. Glas. Papier. Metallurgie. Zucker. Gährungs-Chemie.

Auf Verlangen werden diese Cataloge gratis und franco gesandt.

Patente Gegr. 1878
BERLIN NW.
A. Kuhnt & R. Deissler
Gebrauchsmuster

= Rouleaux-Druckermeister, =

welcher in den grössten Kattundruckereien Rheinlands thätig, sucht sich bei passender Stellung zu verändern; in lang. Waare sowie Tücher erfahr., 37 J. alt u. verheirat. Offert. sub **A. J. 3** an **Rudolf Mosse, Berlin SW.** erbet.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Carlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Biograph.-litterar. Handwörterbuch
der
wissenschaftlich bedeutenden Chemiker
herausgegeben von
Dr. Carl Schaedler.

Preis gebunden in Leinwand ℳ 3.60.

Anlagen
zum
Denitrieren von Abfallsäuren
baut
J. L. C. ECKELT, Berlin N. 20, *Prinzen-Allee 83.*

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: J. Loschinski, Berlin.

Nr. 4.
S. 253–328.

1901. Bd. II.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen chemischen Gesellschaft.
Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt
in Leipzig, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren:
Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Ing.-Chemiker P. Dauge in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Prof. Dr. E. Fromm in Freiburg i. B. — J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. Mach in Marburg. — Dr. F. Muhlert in Elberfeld. — Dr. Th. Posner in Greifswald. — Dr. B. Prager in Berlin. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Dr. O. Ruff in Berlin. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Prof. Dr. M. Siegfried in Leipzig. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

72. Jahrgang (5. Folge. 5. Jahrgang) 1901. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Apparate. A. Richardson, Ein Kerosenölgebläse 253. — G. W. Russel, Ein leicht zu konstruierendes Barometer 253. — Porter W. Shimer, Ein besonderer Tiegel für Kohlenstoffverbrennung 254. — E. Fleurent, Über ein Densimeter, bestimmt zur Ermittelung des Backwertes der Mehle 254. — L. W. Winkler, Korrektionswert des Quecksilbermeniskus 254. — Edmund Thiele, Eine neue Bürettenform 255. — Hugo Sinnhold, Ein neuer Extraktionsapparat 255. — Alfred Stock, Über einen neuen Thermoregulator etc. 255. — W. von Heygendorf, Neuer Schraubenquetschhahn 255. — L. Marchis, Die dauernden Änderungen des Glases etc. 256; Über die Präzisionsthermometrie 256.

Allgemeine und physikalische Chemie. E. Rothe, Über die elektromotorischen Kräfte des Kontaktes etc. 256. — J. C. Mac Lennan, Elektrische Leitfähigkeit in Gasen, die von Kathodenstrahlen durchsetzt sind 256. — E. Abel, Bemerkungen zu R. Luther's Arbeit: Über das elektromotorische Verhalten von Stoffen mit mehreren Oxydationsstufen 257. — B. D. Steele, Ein Modell zur Demonstration von Ionenbeweglichkeits- und Überführungsmessungen 257. — E. Abel, Zur Theorie des Akkumulators 257. — L. Tschugaeff, Über Tribolumineszenz 257. — J. E. Enklaar, Einfluſs der Säuren auf die Löslichkeit von Salzen mit gleichem Ion 258. — G. Doyer van Cleeff, Demonstration der Wirkung normaler Salze auf Lösungen, die Hydroxylionen enthalten 259. — Ph. A. Guye und A. Baud, Kapillaritätskonstanten organischer Flüssigkeiten 259; Zum Studium der Polymerisation organischer Flüssigkeiten 260. — Berthelot, Unterss. über die chemischen Gleichgewichte etc. 260; Chemische Gleichgewichte etc. 261. — Franz Wald, Kritische Studien über die Grundanschauungen der Chemie 261. — Geoffrey Martin, Existenz von thermischen Zentren der Stabilität von Verbb. 261. — Otto Ruff, Katalytische Reaktionen 262. — R. W. Raudnitz, Die Lähmung der Platinkatalyse durch Gifte 263. — Carl Kullgren, Einwirkung von Nichtelektrolyten bei Verseifung von Äthylacetat 263.

Anorganische Chemie. L. M. Dennis und O. W. Brown, Kaliumperselenat 263. — A. Besson, Darstellung des Phosphoroxyduls 263. — Paul Sabatier, Wirkung eines Metalloxyds oder -hydrats auf die Lösungen der Salze anderer Metalle 264. — G. André, Über die mehrere Metalloxyde enthaltenden basischen Salze 264. — G. P. Drossbach, Zur Chemie des Thoriums 264. — Eug. Demarçay, Ein neues Element, das Europium 265. —

W. Pick, Elektrochemische Bildung eisensaurer Alkalisalze 265. — F. Haber, Über die Ferritlösungen 265. — A. Kaufmann, Über den kathodischen Angriff des Eisens in Ammonnitratlösung etc. 266. — F. Janda, Über das salpetersaure Uranyl 266. — A. Mailhe, Wirkung des Quecksilberoxyds etc. 266. — Jouniaux, Wirkung der Sonnenstrahlen etc. 267.

Organische Chemie. A. Haller, Über neue Synthesen, welche mit Molekülen bewirkt werden, die eine Methylengruppe mit einem oder zwei negativen Radikalen verbunden enthalten etc. 267. — Louis Henry, Über einige Äthylenverbb. 268; Über Äthylenäthyl- und Äthylenacetylderivate 269. — L. Maquenne u. Gabr. Bertrand, Über den racemischen Erythrit 269. — M. Bennett Blackler, Darstellung von Dimethylsulfat 269. — Edgar Peeters, Über das Isopropanolamin 269. — A. Schöfer, Über Propylpseudonitrol etc. 269. — Marcel Descudé, Wirkung der Säurechloride etc. 269. — A. Wohl, Über Amidoacetale etc. 270. — H. B. Hill, Über Dehydroschleimsäure 271. — L. Bouveault und A. Bongert, Nitrierung der Acetessigester etc. 274. — H. L. Wheeler u. H. F. Merriam, Einwirkung von Alkylthiocyanaten etc. auf Thiolsäuren 274. — H. Sprinkmeyer, Über das o-Isopropyltoluol 276. — F. Kunckell u. A. Hildebrandt, Über einen 1,3,5-triacylierten Benzolkohlenwasserstoff etc. 277. — Albert Colson, Wirkung der Basen etc. auf die Salze der Amine 277. — W. Mac Pherson und H. C. Gore, Die Konstitution der Oxyazoverbb. 278. — G. Massol, Über den acidimetrischen Wert der p-Sulfanilsäure 279. — I. B. Tingle und L. O'Byrne, Einwirkung von Phenolen auf Oxalsäureäthylester 280. — R. Stoermer und B. Kahlert, Entalkylierung von Phenoläthern etc. 280. — G. Brezina, Derivate des Oxyhydrochinontriäthyläthers 280. — Arthur Weinschenk, Über Kondensation von Barbitursäure etc. 281. — C. Bülow u. H. Grotowsky, Über das Phenylacetylacetophenon 281. — St. v. Kostanecki u. J. Tambor, Synthesen in der Chromongruppe 283. — P. Petrenko-Kritschenko u. E. Eltschaninoff, Zur Kenntnis der α-Diketone 284. — P. Petrenko-Kritschenko u. S. Lordkipanidze, Zur Kenntnis der cyklischen Ketone 285. — H. Pauly, Über Bromderivate des Diäthylketons 285. — H. Korten und R. Scholl, Über ω-Halogenacetophenonoxime 286. — A. F. Holleman, Gleichzeitige Bildung isomerer Substitutionsprodukte des Benzols 287; Struktur der o-Chlordinitrobenzoësäure von Kalle & Comp. 289. — L. van Scherpenzeel, Einwirkung chemisch reiner Salpetersäure auf die drei Toluylsäuren etc. 289. — C. A. Bischoff, Studien über Verkettungen: LV. Derivate des Phenoxyacetamids und -anilids 292; LVI. Phenoxyfettsäuretoluide und -naphtalide 294. — Adolf Jolles, Oxydation der Hippursäure zu Harnstoff 296. — C. Harries, Über Δ^6-Menthen-2-on und Carvotanaceton 296. — A. Lapworth und W. H. Lenton, Die Konstitution der aus α-Dibromcampher erhaltenen Säuren 298. — J. Bredt, Aufspaltung und Umlagerung des Camphoceanringes 299. — J. Minguin und E. Grégoire de Bollemont, Über den Racemismus 299. — P. Welmans, Über Pfefferminzöl D. A.-B. IV etc. 299. — B. Sjollema, Über das Senföl der Samen von Brassica napus 299. — J. E. Mackenzie, Einwirkung von Natriummethylat und seiner Homologen auf Benzophenonchlorid etc. 300. — Hans Stobbe, Über die Wirkungsweise des Natriumäthylats etc. 300. — A. Haller und H. Umbgrove, Über die Tetrachlordimethyl- und -diäthylamidobenzoylbenzoësäure etc. 301. — Hans Stobbe u. Otto Zeitschel, Zur Kenntnis der Triphenylakrylsäure etc.. 302. — K. Scheid, Einige Abkömmlinge des β-Chlornaphtalins 303. — R. Weissgerber, Kaliumverb. des Fluorens 304. — G. Kraemer u. R. Weissgerber, Über das Biphenylenoxyd im Steinkohlenteer etc. 304. — Otto Diels, Zur Kenntnis des Fluorens 305. — Joh. Möller, Über die elektrolytische Reduktion des o-Nitroanthrachinons zu o-Amidoanthrachinon 307. — W. A. H. Naylor u. C. S. Dyer, Oroxylin 307. — C. Harries, Die Überführung von Pyrrol etc. 307. — R. Stoermer und B. Kahlert, Aufspaltung des Cumarons zum o-Oxyphenyläthylalkohol etc. 308. — G. Krämer u. A. Spilker, Unlösliches Cumaron- und Indenharz 309. — Carl Bülow u. Hermann Wagner, Über Derivate des 1,4-Benzopyranols, der Muttersubstanz einer neuen Klasse von Farbstoffen 309. — D. Vorländer u. B. Drescher, Acylderivate der Indoxylsäure etc. 311.

Physiologische Chemie. Adrian u. Trillat, Über eine Pseudoagaricinsäure 312. — M. Nencki u. L. Marchlewski, Zur Chemie des Chlorophylls: Abbau des Phyllocyanins zum Hämopyrrol 312. — Georg Heyl, Über einen Gerbstoff der Sequoia gigantea Porr 312. — G. André, Anfänge der Keimung etc. 313. — Adolf Mayer, Bedingungen des Entstehens der Eiweißstoffe in der Pflanze 313. — Maurice Nicloux, Gegenwart von Kohlenoxyd in Blut von Neugeborenen 313. — Stassano und P. Bourcet, Gegenwart und Ablagerung des Jods etc. 314. — H. J. Bing u. V. Ellermann, Zur Mikrochemie der Markscheiden 314. — Otto Neubauer, Über Glucuronsäurepaarung etc. 314. — W. Caspari, Zur Frage der Ernährung bei verringerter Eiweißzufuhr 314. — A. Loewy, Zum Stoff- und Energieumsatz des Menschen 315. — G. Gamel, Die Ausscheidung der Sauerstoffverbb. des Phosphors 315. — Manfred Bial, Ist die Zuckerbildung in der Leber eine Funktion diastatischer Enzyme oder vitaler Thätigkeit der Leberzellen? 315. — F. Blumenthal und J. Wohlgemuth, Über Glykogenbildung nach Eiweißfütterung 315. — Herm. Hildebrandt, Beziehungen zwischen chemischer Konstitution, physiologischer Wirkung und Schicksal im Tierkörper 316. — Henri Becquerel u. P. Curie, Physiologische Wirkung der Radium-

strahlen 316. — Johannes Frentzel und Max Schreuer, Verbrennungswärme und physiologischer Nutzwert der Nährstoffe 316. — Enrico Rimini, Physiologische Wirkung des Carons 317. — C. Neuberg und J. Wohlgemuth, Verhalten der drei Arabinosen im Tierkörper 317. — Wilhelm Wiechowski, Über das Schicksal des Cocaïns etc. 317.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie. Th. Seliwanoff, Choina, Motschan u. Bondarew, Zusammensetzung der Spüljauche der Stadt Odessa 317. — Arthur Krausz, Infektionsfähigkeit und Desinfektion von gebrauchten Büchern 318. — Hünermann und Deiter, Desinfektion des Trinkwassers mit Natriumhypochlorit 318. — Schüder, Über das Schumburg'sche Verfahren der Wasserreinigung mittels Brom 318. — Max Beck, Desinfizierende Eigenschaften der Peroxole 318. — Frank T. Schutt, Gesättigtes Kalkwasser zur Konservierung von Eiern 319. — J. Kister, Über Gesundheitsschädlichkeit der Borsäure etc. 319. — Frehse, Ein neues Stärkepräparat für Confitüren etc. 319. — Heckmann, Über gefärbten und gefälschten Honig 319.

Analytische Chemie. A. Sartori, Tabellen zur Berechnung quantitativer chemischer Analysen 320. — R. K. Meade, Methode zur Bereitung von genau $^1/_5$-, $^1/_{10}$- etc. normaler Salz- oder Salpetersäure 320. — C. Hartleb, Bestimmung der Schwefelsäure in Trinkwässern 320. — J. Ph. Street, Eine Bestimmungsmethode der Wirksamkeit von organischem Stickstoff in Handelsdüngemitteln 320. — F. C. Phillips, Bestimmung von Wasserstoff in Gasgemengen 321. — C. Reichard, Nachweis des Kaliums durch pikrinsaures Natrium etc. 321. — O. Schumm, Zur Kalibestimmung 321. — Peter Knaps, Bestimmung von Zink mit Jodlösung 321. — H. L. Wells u. F. J. Metzger, Trennung der Wolfram- u. Kieselsäure 322. — C. Reichard, Kritische Unters. der Isopurpursäurereaktion an Salzen der Cyanwasserstoffsäure 322. — A. Praum, Zum Nachweis geringster Eiweißspuren im Harn 322. — H. Kunz-Krause, Über das Vorkommen etc. von freiem Cyan im Leuchtgas 323. — Louis W. Dupré, Die Bestimmung der fremden, flüchtigen Bestandteile nitroglycerinhaltiger Sprengstoffe 323. — Emil Raimann, Zur quantitativen Bestimmung kleinster Zuckermengen im Harn 323. — G. S. Fraps, Die Bestimmung der Pentosane 324. — R. S. Hiltner u. R. W. Thatcher, Eine verbesserte Methode zur schnellen Zuckerbestimmung in Rüben 324. — Moritz Kitt, Über die Hübl'sche Jodlösung 325. — Karl Windisch, Mitteilungen aus der analytischen Praxis 325.

Patente 326.

Namenregister.

Abel, E. 257.
Adrian 312.
André, G. 264. 313.
Baud, A. 259. 260.
Beck, M. 318.
Becquerel, H. 316.
Berthelot 260. 261.
Bertrand, G. 269.
Besson, A. 263.
Bial, M. 315.
Bing, H. J. 314.
Bischoff, C. A. 292. 294.
Blackler, M. B. 269.
Bloch, J. 293.
Blumenthal, F. 315.
Bollemont, E. G. de 299.
Bondarew 317.
Bongert, A. 274.
Bourcet, P. 314.
Bouveault, L. 274.
Bredt, J. 299.
Brezina, G. 280.
Brown, O. W. 263.
Bülow, C. 281. 309.
Caspari, W. 314.
Cleeff, G. D. van 259.
Choina 317.
Colson, A. 277.
Curie, P. 316.
De Bruyn, B. R. 287.
Deiter 318.
Demarçay, E. 265.
Dennis, L. M. 263.
Descudé, M. 269.
Diels, O. 305.
Drescher, B. 311.
Drossbach, G. P. 264.
Dupré, L. W. 323.
Dyer, C. S. 307.
Ellermann, V. 314.
Eltschaninoff, E. 284.
Enklaar, J. E. 258.
Fleurent, E. 254.
Fraps, G. S. 324.
Frehse 319.
Frentzel, J. 316.
Gamel, G. 315.
Gerbert, S. 294. 295.
Goldblatt, N. 295.
Gore, H. C. 278.
Grotowsky, H. 281.
Guye, P. A. 259. 260.
Haber, F. 265.
Hale, W. J. 272.
Haller, A. 267. 301.
Harries, C. 296. 307.
Hartleb, C. 320.
Heckmann 319.
Henry, L. 268. 269.
Heun, G. 301.
Heygendorf, W. v. 255.
Heyl, G. 312.
Hildebrandt, A. 277.
Hildebrandt, H. 316.
Hill, H. B. 271.
Hiltner, R. S. 324.
Holleman, A. F. 287. 289.
Hünermann 318.
Janda, F. 266.
Jolles, A. 296.
Jouniaux 267.
Kahlert, B. 280. 308.
Kaufmann, A. 266.
Kister, J. 319.
Kitt, M. 325.
Knaps, P. 321.
Konkorowitsch, L. 294.
Korten, H. 286.
Kostanecki, S. v. 283.
Kraemer, G. 304. 309.
Krausz, A. 318.
Kullgren, C. 263.
Kunckell, F. 277.
Kunz-Krause, H. 323.
Lapworth, A. 298.
Lenton, W. H. 298.
Liebermann, J. 295.
Loewy, A. 315.
Lordkipanidze, S. 285.
Mackenzie, J. E. 300.
Mac Lennan, J. C. 256.
Mac Pherson, W. 278.
Mailhe, A. 266.
Maquenne, L. 269.
Marchis, L. 256.
Marchlewski, L. 312.
Martin, G. 261.
Massol, G. 279.
Mayer, A. 313.
Meade, R. K. 320.
Merriam, H. F. 274.
Meschlumjanz, P. 295.
Metzger, F. J. 322.
Minguin, J. 299.
Mitt, F. 293. 294.
Möller, J. 307.
Motschan 317.
Müller, F. 315.
Naylor, W. A. H. 307.
Nencki, M. 312.
Neubauer, O. 314.
Neuberg, C. 317.
Nicloux, M. 313.
O'Byrne, L. 280.
Orth, W. 283.
Paul, L. 283.
Pauly, H. 285.
Peeters, E. 269.
Pessis, A. 293.
Petrenko-Kritschenko, P. 284. 285.
Phelps, I. K. 272.
Phillips, F. C. 321.
Pick, W. 265.
Praum, A. 322.
Raimann, E. 323.
Raudnitz, R. W. 263.
Reichard, C. 321. 322.
Richardson, A. 253.
Rimini, E. 317.

Rothe, E. 256.
Ruff, O. 262. 263.
Russel, G. W. 253.
Sabatier, P. 264.
Sartori, A. 320.
Schäfer, K. 271.
Scheid, K. 303.
Scherpenzeel, L. van 289.
Schöfer, A. 269.
Scholl, R. 286.
Schreuer, M. 316.
Schüder 318.
Schumm, O. 321.
Seliwanoff, T. 317.
Shimer, P. W. 254.
Shutt, F. T. 319.
Sinnhold, H. 255.
Sjollema, B. 299.
Spilker, A. 309.
Sprinkmeyer, H. 276.
Stassano 314.
Steele, B. D. 257.
Stirm, C. 297.
Stobbe, H. 300. 302. 303.
Stock, A. 255.
Stoermer, R. 280. 308.
Street, J. P. 320.
Tambor, J. 283.
Thatcher, R. W. 324.
Thiele, E. 255.
Tingle, I. B. 280.
Trillat 312.
Tschugaeff, L. 257. 258.
Umbgrove, H. 301.
Vorländer, D. 311.
Wagner, H. 309.
Wald, F. 261.
Weinschenk, A. 281.
Weissgerber, R. 304.
Wells, H. L. 322.
Welmans, P. 299.
Werschow, S. 293.
Wheeler, A. S. 273.
Wheeler, H. L. 274.
Wiechowski, W. 317.
Windisch, K. 325.
Winkler, L. W. 254.
Winter, W. 284.
Wohl, A. 270.
Wohlberg, M. 270.
Wohlgemuth, J. 315. 317.
Zeitschel, O. 302.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 15. Juli 1901.

12k. St. 6403. **Alkalicyanid**, Verfahren zur Darstellung von —. Stassfurter Chemische Fabrik vormals Vorster & Grüneberg, Aktien-Gesellschaft, Stassfurt. 30/4. 1900.

12k. St. 6766. **Alkalicyanid**, Verfahren zur Darstellung von —. Stassfurter Chemische Fabrik vormals Vorster & Grüneberg, Aktien-Gesellschaft, Stassfurt. 30/4. 1900.

12o. B. 27546. **Aromatische Kohlenwasserstoffe**, Verfahren zur Oxydation von Methylgruppen —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 24/8. 1900.

12p. E. 7503. **1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon**, Verfahren zur Darstellung von Verbindungen des — und seiner Derivate mit Amidooxybenzoësäureestern. Dr. Alfred Einhorn, München. 11/3. 1901.

12q. B. 27274. **Monoamidoanthrachinone**, Verfahren zur Darstellung halogensubstituierter —; Zus. z. Pat. 114840. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 6/7. 1900.

22a. F. 13188. **Disazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von — aus m-Diamidodiphenylharnstoff. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 21/7. 1900.

22d. G. 14301. **Schwefelfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von — in reiner Form. Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz. 12/3. 1900.

40a. G. 14539. **Schwefel-, Arsen- u. Antimon-Metalle**, Verfahren zur Abröstung von —. Gesellschaft des Emser Blei- und Silberwerks, Ems. 31/5. 1900.

Klasse:

40b. B. 26298. **Sormetalle**, Verfahren zur Herstellung von — unter gleichzeitiger Gewinnung von Calciumcarbid. Richard Charles Baker, London. 31/1. 1900.

18. Juli 1901.

8k. D. 11057. **Färben von Leder**, Verfahren zum — mit Titansalzen vor dem Fertiggerben. Dr. Carl Dreher, Freiburg i. B. 22/10. 1900.

12q. B. 25895. **β-Naphtol**, Verfahren zur Darstellung von — und dessen Derivaten aus β-Naphtylamin und dessen Derivaten. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 18/11. 99.

12q. F. 13284. **Mononitroalphylidoanthrachinonen**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 8/9. 1900.

22a. F. 13515. **Trisazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung grüner — unter Verwendung von Nitro-m-diaminen. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 19/11. 1900.

22b. B. 25104. **Dibrom-1.5-diamidoanthrachinon**, Verfahren zur Darstellung eines Farbstoffs aus —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 10/7. 99.

26a. S. 13797. **Wassergas**, Verfahren zur Herstellung von —. Frank L. Slocum, Pittsburgh. 20/6. 1900.

53l. S. 14161. **Milch**, Verfahren zur Zerlegung von — in Caseïn und entkäste Molke mittels Kohlensäure. Salomon Székely, Budapest. 25/10. 1900.

Anzeigen.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich

Im Verlage von R. Friedländer & Sohn in Berlin erschien:

Das genetische System der chemischen Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten in 8., mit 1 lithogr. Tafel. 1893. Preis 4 M.

Inhalt: Die Stammtafel der Elemente. Die Atomgewichte. Die Atomgewichts-Unterschiede. Die Volumgewichte. Die Atomvolume. Die Wärmecapacitäten. Die Atomwärmen. Die Volumwärmen. Die elektrochemische Spannung. Der Magnetismus. Die Werthigkeit. Die unbekannten Elemente. Die organischen Elemente.

Chemisches Central-Blatt.

1901 Band II. Nr. 4. 24. Juli.

Apparate.

A. Richardson, *Ein Kerosenölgebläse.* Vf. hat ein Ölgebläse konstruiert, welches sich ebenso wie ein Gasgebläse zum Glasblasen u. anderen Zwecken eignet und besonders in Gegenden, wo Gas nicht zur Verfügung steht, mit Vorteil gebraucht werden kann. Vegetabilische Öle liefsen sich, da sie zu leicht verkohlen, nicht anwenden, dagegen erwies sich Kerosenöl als sehr geeignet. Der Apparat besteht aus einem Metallrohr, welches, in spitzem Winkel über einem Ölbehälter stehend, mit letzterem durch ein flaches Rohr, den Dochthalter, verbunden ist. Das Metallrohr besitzt auf der niedrigeren Seite eine Verschlufskappe, durch deren Mittelpunkt das mittels einer Schiene nach vorn und hinten verschiebbare Gebläserohr hindurchgeht. Vom Ölbehälter geht durch das Verbindungsrohr und rund um die Innenseite des Metallrohres ein Docht wieder in das Öl zurück, welcher durch ein Rohr von Eisendrahtgaze festgehalten wird. Ein in das Öl tauchender Asbestfaden geht durch den Dochthalter u. liegt an dem offenen Ende des Metallrohres. Durch Anzünden dieses Asbestfadens erhält man zunächst eine kleine Flamme an der Mündung des Metallrohres, und beim Ingangsetzen der Blasebälge schreitet die Verbrennung fort über die Oberfläche der den Docht aufsen umhüllenden Drahtgaze. Die Gröfse der Flamme läfst sich durch Vor- oder Zurückschieben des Gebläserohres beliebig regulieren. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 151—52. 17/6. [15/6.].) FAHRENHORST.

G. W. Russel, *Ein leicht zu konstruierendes Barometer.* Das 8—10 mm Durchmesser besitzende Rohr *BC* wird in eine Kapillare ausgezogen, gebogen, wie die Figur 15 zeigt, in bekannter Weise graduiert und sorgfältig gereinigt und getrocknet. Man schm. bei *e* ein Rohr an von ca. 0,6 mm Durchmesser und biegt es so, dafs *gh* ca. 800 mm lang ist. Am anderen Ende von *B C* befestigt man das wie die Figur zeigt gebogene Rohr *Kct* mittels eines Korkes. Nun bringt man an der Schlauchverb. *Y* eine Anzahl mit H_2SO_4 gefüllter U-Röhren an und saugt Luft durch den App., bis aller Wasserdampf entfernt ist, läfst dann *gh* in ein mit Quecksilber gefülltes Gefäfs *p* tauchen u. befestigt an *Y* den Trichter *a*. Zur Füllung

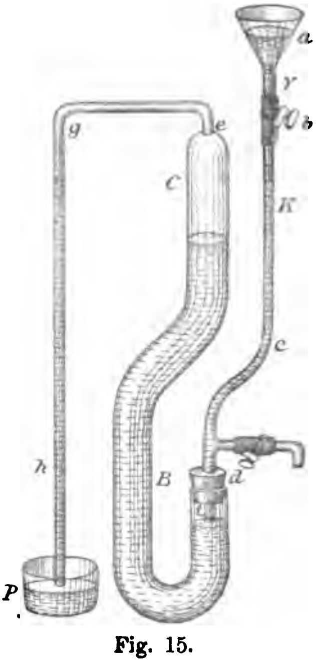


Fig. 15.

wird nun Quecksilber von einer Temperatur von 105—120° durch *Kct* gegossen, bis die Biegung 40—50 mm hoch gefüllt ist, dann *b* geschlossen und *d* geöffnet, so dafs das Quecksilber über das Ende von *t* steigt. Nun schliefst man wieder *d*, öffnet *b* und füllt das Rohr *B C* mit h. Quecksilber, bis letzteres in *p* überläuft, indem man dabei

B C mit einem Bunsenbrenner vorsichtig erhitzt. Ist das Rohr gefüllt, öffnet man *d* und läfst das Quecksilber ausfliefsen, so dafs seine Höhe in *B C* fällt. Nun erhitzt man es einige Zeit auf Siedetemperatur, schliefst *d* und läfst wieder Quecksilber einfliefsen, bis es in *p* überläuft. Diesen Vorgang kann man oft wiederholen, doch ist eine Wiederholung meist ausreichend. Man läfst den App. einige Tage stehen und schm. dann die Kapillare bei *e* ab. Ein so dargestelltes Barometer genügt für alle gewöhnlichen Laboratoriumszwecke. (Amer. Chem. J. **25**. 508—10. 20/6. [13/3.] Roanoke, Va., High School.) Fahrenhorst.

Porter W. Shimer, *Ein besonderer Tiegel für Kohlenstoffverbrennung.* Während bei dem früher beschriebenen Tiegel (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 557; C. **99**. II. 458) die Kühlung seines oberen Teils einerseits durch W. bewerkstelligt wurde, welches den hohlen Stopfen durchflofs, andererseits durch Umwickeln mit einem feuchten Docht, ist bei dem jetzt angegebenen der Docht durch einen am Tiegel angebrachten Kühlraum ersetzt, welcher von W. durchströmt wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 227—29. 27/2. [April.].) Ruff.

E. Fleurent, *Über ein Densimeter, bestimmt zur Ermittelung des Backwertes der Mehle.* Die vom Vf. früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 755; C. **97**. I. 163) angegebene Methode zur quantitativen gewichtsanalytischen Bestimmung des Gliadingehalts des Klebers ist für die Praxis zu zeitraubend und umständlich. Vf. hat daher eine einfache, rasch ausführbare Methode ausgearbeitet, die in der Bestimmung der D. einer alkoh. Lsg. des in einer bestimmten Menge Mehl enthaltenen Gliadins besteht. Die Bestimmung wird mit Hilfe eines besonderen Aräometers, des *Gliadimeters* ausgeführt. Dieses besitzt 2 Graduierungen (T = 20°) mit gemeinsamem Nullpunkt; die nach oben laufende dient zur Einstellung des A., der 74° (G.-L.) besitzen soll, die nach unten laufende zur Bestimmung der D. der Gliadinlsg. Diese Lsg. wird durch $2^1/_2$ bis 3stündiges Schütteln der 5 g trocknem Kleber entsprechenden Menge Mehl mit 150 ccm des erwähnten A. gewonnen. Eine dem App. beigegebene Tabelle, welche auch die Korrekturen für Temperaturschwankungen zwischen 18 und 22° enthält, giebt direkt die Gliadinmenge an, welche in 100 Teilen trocknen Klebers des untersuchten Mehles enthalten ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1421 bis 1423. [10/6.*].) Düsterbehn.

L. W. Winkler. *Über den Korrektionswert des Quecksilbermeniskus.* Vf. hat den beim Kalibrieren mit Quecksilber, Messen der Gase etc. benötigten Korrektionswert des Quecksilbermeniskus in Glasröhren von neuem bestimmt u. gelangt durch Interpolation von neun Versuchsreihen zu folgender Tabelle:

Röhrendurchmesser	Meniskuskorrektion bei 20° C.	Röhrendurchmesser	Meniskuskorrektion bei 20° C.
2 mm	0,27 mm = 0,001 ccm	14 mm	0,58 mm = 0,089 ccm
3 „	0,38 „ = 0,003 „	15 „	0,55 „ = 0,097 „
4 „	0,46 „ = 0,006 „	16 „	0,53 „ = 0,106 „
5 „	0,51 „ = 0,010 „	17 „	0,51 „ = 0,115 „
6 „	0,54 „ = 0,015 „	18 „	0,49 „ = 0,124 „
7 „	0,56 „ = 0,022 „	19 „	0,47 „ = 0,132 „
8 „	0,58 „ = 0,029 „	20 „	0,45 „ = 0,141 „
9 „	0,60 „ = 0,038 „	21 „	0,44 „ = 0,152 „
10 „	0,61 „ = 0,048 „	22 „	0,43 „ = 0,163 „
11 „	0,61 „ = 0,058 „	23 „	0,42 „ = 0,174 „
12 „	0,61 „ = 0,069 „	24 „	0,41 „ = 0,185 „
13 „	0,60 „ = 0,080 „	25 „	0,40 „ = 0,196 „

deren Werte bei weiten Rohren um ein Beträchtliches gröfser sind, als die BUNSEN'schen Werte. (Z. anal. Ch. **40**. 403—4. Juni. Univ.-Lab. des Herrn Prof. C. VON THAN. Budapest.) WOY.

Edmund Thiele, *Eine neue Bürettenform.* (Z. anal. Ch. **40**. 405—6. — C. **1901**. I. 293.) WOY.

Hugo Sinnhold, *Ein neuer Extraktionsapparat.* (Z. anal. Ch. **40**. 407. — C. **1901**. I. 1257.) WOY.

Alfred Stock, *Über einen neuen Thermoregulator und eine einfache Vorrichtung zur Erleichterung des Filtrierens bei analytischen Arbeiten.* Die bisherigen Thermoregulatoren mit Quecksilberfüllung leiden an dem Mangel, dafs die sperrende Quecksilberoberfläche bei längerer Benutzung der App. durch den Einflufs des Leuchtgases verunreinigt und oxydiert wird. Vf. vermeidet diesen Übelstand durch Einschiebung eines Glasschwimmers *A* (Fig. 16). Die Erweiterung *C* des Rohres *B* wird mit Watte gefüllt und reinigt das Gas *G* von Staub und Rostteilchen. Die kleine Öffnung *D* verhindert eine völlige Unterbrechung der Gaszuleitung. Die Verbindung des Rohres *B* mit dem U-Rohre erfolgt durch einen Gummischlauch *E*. Der App. ist durch MAX KÄHLER u. MARTINI-Berlin W. zu beziehen.

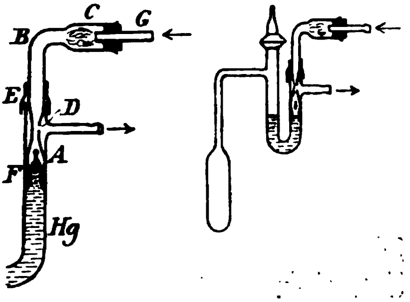


Fig. 16.

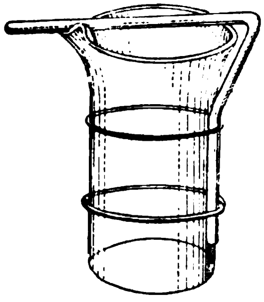


Fig. 17.

Die aus Fig. 17 verständliche Vorrichtung, ein durch 2 Gummibändchen am Becherglase befestigter, entsprechend gebogener Glasstab, erleichtert die Filtration aufserordentlich, da sie eine Hand frei läfst. (Chem.-Ztg. **25**. 541. 26/6. I. chemisches Inst. der Univ. Berlin.) WOY.

W. v. Heygendorff, *Neuer Schraubenquetschhahn.* Dieser (Fig. 18) kann 1. wie jeder bisher übliche Quetschhahn zum Absperren von Fll. Verwendung finden, und 2. ermöglicht er einen sehr feinen u. geregelten Abflufs der Fl., so dafs er gewissermafsen als Universalquetschhahn dienen kann.

Fig. 18.

Im ersten Falle, z. B. beim Anfang des Titrierens, wo man zunächst noch ein reichliches Zufliefsen der Titrationsfl. bewerkstelligen will, gestattet der Quetschhahn dieses durch einen Fingerdruck auf die beiden äufseren Ansatzstücke. Ist die Titration schliefslich fast am Ende, so kann 2. mittels der Schraube ein ruhiges, vollkommen geregeltes Zutropfen der zum Schlusse der Reaktion dienenden Tropfen bewirkt werden, wodurch die Anforderungen an die manuellen Fertigkeiten des Titrierenden bedeutend herabgemindert werden.

Der durch die Schraube ermöglichte ganz regelmäſsige Abfluſs einer Fl. erleichtert ferner das Abheben eines Filtrats vom Nd. wesentlich. Man verwendet hierzu einen Heber, den man angesaugt in die abzuhebende, geklärte Lsg. bringt. Der Heber ist an seinem längeren Ende mit einem kurzen Gummischlauch mit darangefügter Glasspitze versehen. An dem Gummischlauch ist der Schraubenquetschhahn angesetzt, durch welchen man einen geregelten Zufluſs des über dem Nd. stehenden Filtrats bewirkt, so daſs das Abziehen der Fl. unbeaufsichtigt vor sich gehen kann. Ist das Filtrat bis dicht über den Nd. abgelaufen, so wird durch Zuschrauben der weitere Zulauf unterbrochen, der Nd. erneut ausgewaschen, absitzen gelassen u. darauf wieder durch Öffnen des Quetschhahns das Abziehen begonnen.

Der Schraubenquetschhahn ist von der Firma Franz Hugershoff zu Leipzig zu beziehen und derselben gesetzlich geschützt. (Pharm. Centr.-H. **42**. 411—12.)

Arendt.

L. Marchis, *Die dauernden Änderungen des Glases und die Verschiebung des Nullpunktes bei Thermometern. II. Beitrag zur Untersuchung der Härtung und des Anlassens des Glases.* (Vgl. Z. physik. Ch. **29**. 1; C. **99**. II. 5). Auf Grund theoretischer und experimenteller Unterss. über den Einfluſs der plötzlichen und allmählichen Abkühlung auf die Gläser die an der Hand der Anschauungen von Duhem durchgeführt wurden, kommt der Vf. zu dem Schluſs, daſs diese Theorie in einer sehr groſsen Anzahl von Fällen vorauszusagen gestattet, wie unter gegebenen Umständen, die Änderung sein wird, die das Thermometer erfahren wird. Indessen darf man sich nicht begnügen, die Vorgeschichte eines Thermometers zu untersuchen, welches zu einer bestimmten Messung dient, man muſs auch sein Verhalten nach der Benutzung kennen, um richtige Schlüsse über den Wert der Beobachtung ziehen zu können. (Z. physik. Ch. **37**. 553—604. 28/6. Bordeaux.) Bodländer.

L. Marchis, *Über die Präzisionsthermometrie.* Es werden auf Grund der Unterss. des Vf. (vgl. vorstehendes Referat) einige Vorschriften für die Präzisionsthermometrie gegeben. Insbesondere wird gezeigt, wie wichtig der von Raoult und anderen benutzte Kunstgriff ist, ein Thermometer, das für Messungen bei 100° dient, beständig auf 100°, ein Thermometer, das für Gefrierpunktserniedrigungen wss. Lsgg. dient, beständig bei etwa 0° aufzubewahren, damit die günstigen Wirkungen des Anlassens des Glases bei der Herstellung des Thermometers nicht durch das Härten bei plötzlichen Temperaturerniedrigungen wieder aufgehoben werden. (Z. physik. Ch. **37**. 605—12. 28/6.) Bodländer.

Allgemeine und physikalische Chemie.

E. Rothe, *Über die elektromotorischen Kräfte des Kontaktes und die Theorie der Ionen.* Um die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der elektromotorischen Kraft schnell und sicher bestimmen zu können, muſs man die groſse Oberfläche des Quecksilbers mit dem wl. Merkurosalz des Anions bedecken, das Bestandteil der untersuchten Lsg. ist. Das Maximum der Oberflächenspannung tritt bei um so höherer elektromotorischer Kraft ein, je konzentrierter die untersuchte Lsg., Schwefelsäure oder Salzsäure, ist. Die beim Maximum oder beim Kurzschluſs der beiden Quecksilbermassen gehobenen Quecksilbermengen nehmen bei zunehmender Konzentration ab. Die Resultate stehen qualitativ und quantitativ mit der Theorie von Nernst im Einklang. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1478—81. [17/6*.].)

Bodländer.

J. C. Mac Lennan, *Elektrische Leitfähigkeit in Gasen, die von Kathodenstrahlen durchsetzt sind.* Die Gase wurden der Einw. der Strahlen ausgesetzt, die aus der Vakuumröhre durch ein Aluminiumfenster austreten. Die Wirkung rührt nicht von

Röntgenstrahlen her. Sie besteht in einer Ionisation des Gases. Bei Strahlen von gegebener Intensität ist die Ionisation dem Drucke des Gases proportional. Dagegen ist sie bei gleichem Druck, wie Verss. mit Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxyd, Wasserstoff und Stickoxyd zeigten, von der Natur des Gases unabhängig. (Z. physik. Ch. **37**. 513—45. 28/6. Lab. von J. J. THOMSON.) BODLÄNDER.

E. Abel, *Bemerkungen zu R. Luther's Arbeit: Über das elektromotorische Verhalten von Stoffen mit mehreren Oxydationsstufen.* Einwandsfreier als es LUTHER gethan hat (Z. physik. Ch. **36**. 385; C. **1901**. I. 811), liefse sich feststellen, ob beim Gleichgewicht zwischen Cupri- u. Cuproionen u. Kupfer die Entladungsspannung der Cupriionen in metallisches Kupfer oder in Cuproionen ebenso grofs ist wie die der Cuproionen, wenn man die Entladungsspannung der Cupriionen bei einem Überschufs derselben über die Gleichgewichtskonzentration mifst, diesen Überschufs immer geringer macht und schliefslich auf den Überschufs Null extrapoliert. Solange noch Cupriionen vorhanden sind, kann sich kein Kupfer abscheiden, und die elektromotorische Kraft zwischen Platinelektrode und Lsg. entspricht nur dem Übergang der Cupriionen in Cuproionen. Erst wenn die Cupriionen mit den Cuproionen im Gleichgewicht sind, mifst man die Entladungsspannung der Cuproionen zu Kupfer und kann dann beurteilen, ob sie der extrapolierten Entladungspannung Cupriionen gegen Cuproionen gleich ist. (Z. physik. Ch. **37**. 623—25. 28/6. Wien.) BODLÄNDER.

B. D. Steele, *Ein Modell zur Demonstration von Ionenbeweglichkeits- und Überführungsmessungen.* Das Modell, wegen dessen Beschreibung auf das Original verwiesen werden mufs, dient hauptsächlich zur Demonstration der von dem Vf. (J. Chem. Soc. London **79**. 414; C. **1901**. I. 492. 990; vgl. auch ABEGG, S. 9) benutzten Methode zur Messung der Überführungszahlen (Z. f. Elektrochemie **7**. 729—31. 27/6. Breslau. Physik.-chem. Abt. des Univ.-Lab.) BODLÄNDER.

E. Abel, *Beitrag zur Theorie des Akkumulators.* Man kann sich die Vorgänge im Akkumulator aufser auf anderen Wegen auch dadurch verständlich machen, dafs ein Metalloxyd einer mittleren Oxydationsstufe immer von selbst zum Teil, meist zu einem sehr kleinen Teil in Metall und höheres Oxyd zerfallen mufs. Berücksichtigt man nur die Ionen, so mufs die Rk. an der Bleischwammelektrode stattfinden:

$$2Pb^{\cdot\cdot} = Pb + Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$$

An der Anode sind Ionen $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ in gewisser Zahl vorhanden, die direkt aus dem PbO_2 entstehen. Der Akkumulator könnte als eine Konzentrationskette für die $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen aufgefafst werden. Wenn durch den Strom die $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen an die Kathode gebracht werden, reagieren sie mit dem Pb unter B. von $2Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen. Allerdings ist schon die Konzentration der $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen an der Anode klein; sie ist aber noch 10^{69}mal so grofs als an der Kathode, so dafs sich dort eine unfafsbar kleine Konzentration für diese Ionen ergiebt. (Z. f. Elektrochemie **7**. 731—33. 27/6. Wien.) BODLÄNDER.

L. Tschugaeff, *Über Tribolumineszenz.* Die Eigenschaft der Tribolumineszenz, d. h. beim Zerdrücken der Krystalle ein eigentümliches Phosphoreszenzlicht zu erzeugen, zeigen von 400 vom Vf. untersuchten organischen Verbb. 30%, von 121 anorganischen Stoffen 5,5%. Von den aromatischen Stoffen sind 36, von den aliphatischen nur 13% tribolumineszent; auch ist die Intensität des Lichtes bei den aromatischen Stoffen meist gröfser. Es scheint, dafs gewisse Atomgruppierungen, das Hydroxyd, das Carboxyl u. namentlich der tertiär und sekundär gebundene Stickstoff die Tribolumineszenz bedingen. Es zeigen von 74 Alkaloiden 65% Tribolumineszenz. Am hellsten leuchten Urannitrat, Chininvalerat, Cocainsalicylat, Cinchonamin, Cumarin

u. salzsaures Anilin. Die Farbe des Lumineszenzlichtes ist verschieden. Das Leuchten erlischt meist, wenn der Druck aufgehoben wird. Wie ANDREOCCI (Gaz. chim. ital. **29.** I. 516; C. **99.** II. 510) fand auch der Vf., daſs optische Antipoden gleich stark leuchten, die aus ihnen entstehende racemische Verb. aber nicht. Dies gilt für Campheroxim, Schwefelwasserstoff-Carvon, Weinsäure, saures weinsaures Kalium, Äpfelsäure u. Mandelsäurechloralid. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34.** 1820—25. 22/6. Moskau.)

BODLÄNDER.

J. E. Enklaar, *Einfluſs der Säuren auf die Löslichkeit von Salzen mit gleichem Ion.* NERNST hat vom Massenwirkungsgesetz ausgehend den Satz entwickelt (C. **89.** II. 677), daſs die Löslichkeit eines (wl.) Salzes herabgesetzt wird, wenn man der Lsg. ein Salz mit einem gleichen Ion zusetzt, und hat dies folgendermaſsen formuliert:

$$(m_0 \alpha_0)^2 = m\alpha(m\alpha + x\alpha_1) \cdots\cdots\cdots 1.$$

Dabei bedeutet m_0 die Konzentration des ersten (binären) Elektrolyten, m die Konzentration nach Zusatz der Menge x des anderen Elektrolyten mit gleichem Ion, α_0 den Dissociationsgrad des ersten Körpers in gesättigter Lsg., α denselben nach Zusatz des zweiten Körpers und α_1 den Dissociationsgrad des zweiten Körpers. Die Ausdehnung jenes Satzes auf das Gleichgewicht zwischen elektrolytisch dissociiertem und nicht dissociiertem Anteil eines binären Elektrolyten in sehr verd. Lsg. ist u. a. von NOYES (Z. physik. Ch. **6.** 241; C. **90.** II. 866) verifiziert worden. Vf. hat dieselbe Frage an konz. Salzlsgg. genauer studiert und als Zusatz kein Salz, sondern eine S. mit gleichem Ion genommen. Um Komplikationen möglichst zu vermeiden, wurden Chlornatrium und Salzsäure gewählt, binäre Verbb., die eine Doppelverb. nicht eingehen. Ferner sind beide in wss. Lsg. annähernd in gleichem Maſse dissociiert. In der Gleichung (1) wird daher $\alpha_0 = \alpha_1$, u. man wird überhaupt unabhängig von den Dissociationskonstanten. Man kann die Gleichung dann für m auflösen:

$$m = -\frac{x}{2} + \sqrt{m_0^2 + \frac{x^2}{4}} \cdots\cdots\cdots 2.$$

Da nun x und m_0 bekannt sind, lassen sich die durch Verss. gefundenen Werte von m durch Rechnung kontrollieren. Mit der Beseitigung der Dissociationsfaktoren aus der Gleichung (1) fallen auch die Bedenken fort, die insofern gegen die Betrachtungsweise des Vf.'s erhoben werden könnten, als, wie auch JAHN wieder festgestellt hat (Z. physik. Ch. **33.** 545; C. **1900.** II. 78), die Dissociation konz. Lsgg. starker Elektrolyte überhaupt nicht dem Massenwirkungsgesetz folgt, da die Dissociations„konstante“ mit steigender Konzentration abnimmt.

Vf. bestimmte die *Löslichkeit des Kochsalzes* in reinem W. u. in Salzsäure von zunehmender Stärke bei +10° und +10,5°. Die Berechnung geschah durchweg auf Grammmoleküle im Liter Fl. Es zeigte sich, daſs mit steigender Stärke der Salzsäure die Löslichkeit progressiv geringer wird, als man nach Gleichung (2) erwarten sollte, daſs dagegen die Summe der Gesamtmoleküle gelöster Substanz ($x + m$) konstant ist.

x	Gleichgewicht NaCl, HCl und H_2O bei 10,5°			
	m gefunden	m berechnet	Differenz	$x + m$
0	6,116	6,116	0	6,116
0,715	5,280	5,768	—0,488	5,995
2,6	3,420	4,935	—1,533	6,020
2,8	3,180	4,874	—1,694	5,980
3,31	2,740	4,681	—1,941	6,050

Die Differenz zwischen Rechnung und Vers. erklärt Vf. mit NERNST („Theoretische Chemie") dadurch, „daſs die lösende Kraft des W. besonders ausgesprochen durch den Zusatz eines Elektrolyten verringert wird". — Bei höheren Temperaturen hat Vf. dieselben Abweichungen beobachtet. *Bariumsalze* (Chlorid und Nitrat) verhalten sich bei Zusatz der betreffenden SS. dem Natriumsalz analog. Durchaus in Übereinstimmung mit der Theorie ist die Beobachtung, daſs die Löslichkeit des *Natriumacetats* durch Zusatz der kaum ionisierten Essigsäure keine Veränderung erleidet. (Wird fortgesetzt.) (Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**. 183—97. [März.] Deventer.) RASSOW.

G. Doyer van Cleeff, *Demonstration der Wirkung normaler Salze auf Lösungen, die Hydroxylionen enthalten.* Die durch Essigsäure gerötete Lsg. von Methylorange wird durch Natriumacetat orange (KÜSTER, Z. f. Elektrochemie **4**. 110; C. **97**. II. 690), und die durch Ammoniak rotgefärbte Lsg. von Phenolphtaleïn wird durch Salmiak entfärbt (STIEGLITZ, Chem. News **82**. 213; C. **1900**. II. 8); in beiden Fällen wird die Zahl der auf den Indikator wirkenden Ionen durch das Neutralsalz, dessen eines Ion sich schon in der Fl. findet, so stark vermindert, daſs die Farbe umschlägt. Vf. hat eine Anzahl ähnlicher Rkk. beobachtet. — 1. Durch *Ammoniumsalze* werden Lsgg. von Phenolphtaleïn, die durch Natrium-, Kalium-, Calcium-, Bariumhydrat gerötet sind, entfärbt; ebenso die alkal. reagierenden Lsgg. der *Alkalisalze* schwacher SS. (Borate, Carbonate, tertiäre Phosphate, Silikate). Die grüne Lsg. eines *Manganats* schlägt durch Ammoniumsalze in das Violett der Permanganate um, indem die bei der Rk.:

$$3MnO_4'' + 4H^{\cdot} + 4OH' = 2MnO_4' + MnO_2 + 4OH' + 2H_2O$$

freiwerdenden Hydroxylionen mit Ammoniumionen sich zu Ammoniumhydroxyd verbinden, welches weiterhin in Ammoniak und W. zerfällt. Ähnlich erklärt sich der Übergang des gelben *Kaliumchromats* durch Ammonsulfat in Bichromat unter Ammoniakentwickelung. — Die Lsg. des *Magnesiumhydroxyds* in W. entspricht dem Gleichgewicht:

$$Mg^{\cdot\cdot} \times 2OH' = k\,Mg(OH)_2.$$

Vermindert man die Hydroxylionen durch ein Ammonsalz, so verschwindet das $Mg(OH)_2$ mehr und mehr. — Die Löslichkeit von Oxyden wie MgO und von swl. *Salzen schwacher* SS. (Manganborat, Bleiweiſs) nimmt auf Zusatz von Ammonsalzen erheblich zu. — Blaue *Lackmuslösung* (azolithminsaures Kalium) wird durch Chlorammonium violett, indem freie, undissociierte Azolithminsäure entsteht. — Die farblose Lsg. von *Phenolphtaleïn* in sehr konz. Alkalien wird durch Ammonsalze (gerade wie durch W. oder SS.) zuerst gerötet und schlieſslich entfärbt.

2\. Die durch *Ammoniumhydroxyd* rosa gefärbte Lsg. von Phenolphtaleïn färbt sich durch KCl oder NaCl tiefrot. — Eine durch sehr verd. Alkalien hellrote Phenolphtaleïnlsg. wird durch Zusatz von NaCl oder KCl noch heller. Die Umwandlung einer alkal. Manganatlsg. in Permanganat wird durch dieselben Neutralsalze beschleunigt, ebenso die Abscheidung von Kieselsäure aus Wasserglaslsgg.

3\. *Hydroxylammoniumchlorid* entfärbt die Phenolphtaleïnlsgg., die durch Soda, Kalium-, Ammonium-, Barium-, Calciumhydroxyd gerötet sind. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**. 198—205.) RASSOW.

Ph. A. Guye und **A. Baud**, *Kapillaritätskonstanten organischer Flüssigkeiten.* Es wurden bei verschiedenen Temperaturen die D. und die Kapillaritätskonstanten bestimmt für: *Phenetol*, $D^{19,7}$. 0,9672, *Anisol*, D^{9}. 1,0022, *Äthylacetat*, $D^{9,5}$. 0,9137, *Nitrobenzol*, $D^{9,4}$. 1,209, *Benzonitril*, D^{8}. 1,0157, *m-Kresol*, D^{9}. 1,0702. Die Konstante von EÖTVÖS der Änderung der Oberflächenspannung mit der Temperatur ist nicht für alle Temperaturen bei diesen Stoffen konstant. Die Abweichungen sind aber

nicht sehr beträchtlich. Bei den drei ersten Stoffen ist der Wert der Konstanten etwas gröfser als der von RAMSAY u. SHIELDS zugelassene Maximalwert 2,12, bei Nitrobenzol und Benzonitril ist er ihm gleich. Es ergiebt sich, dafs die fünf Stoffe nicht associierte Moleküle enthalten. m-Kresol ist in flüssigem Zustande zwischen 9 und 55° anscheinend monomolekular, zwischen 55 und 100° ist sein Associationsgrad 1,65, zwischen 100 und 150° wieder kleiner (1,18). Das beruht aber vielleicht nicht auf einer bei höherer Temperatur eintretenden Polymerisation, sondern auf Tautomerie, indem die Gruppe $>$C·OH in die Gruppe $=$C$=$O übergeht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1481—84. [17/6.*].) BODLÄNDER.

Ph. A. Guye u. **Achille Baud**, *Beitrag zum Studium der Polymerisation organischer Flüssigkeiten.* Nachdem DUTOIT u. FRIDERICH (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 327; C. **1900**. I. 533) gezeigt haben, dafs der Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung nicht für alle Fll. den gleichen Wert besitzt, prüften die Vff. das Verhalten anderer Fll. nach dieser Richtung. Es werden die Untersuchungsmethoden und die Einzelbeobachtungen eingehend beschrieben. Für Kapillarität und D. wurden Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen unternommen. Über die Beobachtungen an Phenetol, Anisol, Äthylacetat, Nitrobenzol, Benzonitril u. m-Kresol ist bereits berichtet worden (vgl. vorst. Ref.). Aufserdem wurden noch untersucht: *Methylurethan*, $D^{55,4}$. 1,1361, *Äthylurethan*, D^{65}. 1,0411, *Isopropylurethan*, $D^{65,2}$. 0,9953, *Phenylurethan*, $D^{68,6}$. 1,0782, *Valeroxim*, $D^{15,6}$. 0,8962, *Methyläthylketoxim*, $D^{14,6}$. 0,9255.

Die Temperaturkoeffizienten der Kapillarstätskonstante waren auch in diesen Fällen zum Teil gröfser, als die für einfache Moleküle von RAMSAY u. SHIELDS geforderten Werte, ohne dafs eine Dissociation in Frage kommt. Die Vff. unterscheiden normale von anormalen Fll., je nachdem die Kurve der Werte $\gamma\,(Mv)^{2/3}$ nach der Temperatur eine gerade Linie ist oder nicht. Bei Anisol, Phenetol, Äthylacetat, Benzonitril und Nitrobenzol ist der Temperaturkoeffizient nahezu konstant und hat nahezu den für monomolekulare Fll. geforderten Wert. Bei den Urethanen und Oximen ist der Temperaturkoeffizient auch nahezu konstant, aber kleiner. Diese Fll. sind associiert, ohne den Associationsgrad bei steigender Temperatur zu ändern. m-Kresol hat keinen konstanten Temperaturkoeffizienten und ist in einem gewissen Temperaturgebiet associiert. Bei den Urethanen sind die höheren Homologen mehr associiert als die niederen, während in anderen homologen Reihen das Umgekehrte der Fall ist. Dafs die Polymerisation eine chemische, nicht eine rein physikalische ist, geht daraus hervor, dafs gewisse Gruppen, CO, CN, OH und NH_2, die Polymerisation begünstigen. Sind zwei polymerisierende Gruppen in demselben Molekül, so wird die Polymerisation stärker; so sind die SS. mit den Gruppen CO und OH stärker polymerisiert, als die Ketone und die Aldehyde, ebenso die Urethane mit den Gruppen NH_2 und CO stärker als Amine und Ketone. Es läfst sich aus dem Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung die kritische Temperatur und der kritische Druck berechnen. Wo diese Daten experimentell bestimmt sind, sind die berechneten Werte den gefundenen sehr nahe. Nur das m-Kresol bietet hierin eine durch sein auch sonst anormales Verhalten bedingte Ausnahme. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1553—55; Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **11**. 449—71. 537—56. 15/5. 15/6.) BODLÄNDER.

Berthelot, *Untersuchungen über die chemischen Gleichgewichte. — Bildung von unlöslichen Phosphaten durch doppelte Umsetzung: Zweibasisches Natriumphosphat und Silbernitrat.* Bei der Umsetzung von 1 Molekül Na_2HPO_4 mit 3 Molekülen Silbernitrat in der Kälte geht alles Silber in den Nd. Der Säuretiter des Filtrats gegen Phenolphtaleïn und Methylorange ist so, als wenn bei der Rk. auf 2 Moleküle

des sekundären 1 Molekül des primären Natriumphosphats entstände. Indessen besteht der Nd. nicht aus reinem tertiären Silberphosphat, sondern es haftet ihm immer eine kleine Menge sekundären Natriumphosphats an, die sich durch Auswaschen nur langsam und unvollständig entfernen läfst. Bei der Umsetzung von 1 Molekül des sekundären Natriumphosphats mit 2 Molekülen Silbernitrat bleibt etwa $^1/_8$ des Silbers als primäres Phosphat neben freier Phosphorsäure und Natriumnitrat in Lsg. Der Nd. besteht hauptsächlich aus tertiärem Silberphosphat, dem aber Natriumphosphat anhaftet. Fügt man zu 1 Molekül Na_2HPO_4 3 Moleküle Silbernitrat, so fallen 0,6 des Silbers als tertiäres Phosphat, während die Lsg. neben den neutralen Salzen primäres Silberphosphat und freie Salpetersäure enthält. Auch hier ist dem gefällten Silberphosphat etwas Natriumphosphat beigemengt. Der Vf. glaubt, dafs das Natriumphosphat dem Silberphosphat in Form eines Doppelsalzes beigemengt ist, u. dafs bei chemischen Gleichgewichten dieser Art Doppelsalze meist eine Rolle spielen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1449—59. [17/6.*].) Bodländer.

Berthelot, *Chemische Gleichgewichte. Reaktionen von zwei Basen, die gleichzeitig mit Phosphorsäure gemischt werden.* Es wurde die gleichzeitige Einw. von Ätzkalk oder Ätzbaryt und Ätznatron auf Phosphorsäure untersucht. Ist das Mischungsverhältnis $2H_3PO_4 + 4NaOH + CaO$, so hat der Nd. etwa die Zus. $(PO_4)_4Ca_3Na_6$. Analog ist die Zus., wenn statt CaO BaO angewendet wird. Stellt man die Mischung aus $2H_3PO_4$, 1CaO, 2NaOH her, so wird auch hier doppelt so viel Phosphorsäure gefällt, als dem Kalk entspricht, wenn dieser nur $Ca_3(PO_4)_2$ fällen würde. Auch hier enthält der Nd. Natrium. Dasselbe ist der Fall, wenn das CaO durch BaO ersetzt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1517—25. [24/6.*].) Bodländer.

Franz Wald, *Kritische Studien über die Grundanschauungen der Chemie.* In dieser sehr beachtenswerten Monographie giebt der Vf. eine Darlegung seiner erkenntnistheoretischen Bedenken gegen die allgemeinherrschenden Ansichten über das Wesen der chemischen Prozesse. Es sind zum Teil wiedergegeben, zum Teil erweitert u. umgewandelt die Anschauungen, über die bereits früher berichtet worden ist (Z. physik. Ch. **24**. 633; **25**. 525; **26**. 77; **28**. 13; C. **98**. I. 432. 972; II. 167; **99**. I. 583). Die Hauptbedenken richten sich gegen die Begriffe des Elements und der Zusammensetzung. Eine Wiedergabe der Anschauungen des Vf.'s ist schon wegen des Gegenstandes sehr schwierig, und sie wird noch mehr dadurch erschwert, dafs der Vf. nur selten durch exakte Beispiele das, was er meint, erläutert. Wenn der Referent selbst ein Beispiel wählen darf, um ein Bedenken des Vf.'s zu erläutern, so besteht dieses darin, dafs bei der Reaktion zwischen Natriumsulfat und Chlorbarium nicht sechs Stoffe entstehen, wie es die Phasenregel für ein System aus fünf Bestandteilen (S, O, Na, Cl, Ba) fordert, sondern nur vier, Chlornatrium und Bariumsulfat neben den Ausgangsprodd. Gerade hierin besteht ein Unterschied der chemischen Systeme von den übrigen, welches in der üblichen Formelsprache nicht genügend zum Ausdruck kommt. Es ist ein besserer Ausdruck für die Thatsachen, wenn man als letzte Bestandteile nicht die sogenannten Elemente, sondern die Gruppen ansieht. Die Isomeren, z. B. in der Olefinreihe, müfsten sich leicht und direkt in einander verwandeln lassen, wenn sie wirklich die gleiche Zusammensetzung hätten. Wenn man solche Umwandlungen nur indirekt u. unter Mitwirkung anderer Agenzien und Stoffe vollzieht, diese aber als angeblich unverändert — Katalysatoren, Zwischenprodukte — nicht weiter berücksichtigt, so entfernt man sich zu Gunsten einer vorgefafsten Idee über die Elemente und die atomistische Konstitution der Materie von den wirklichen Thatsachen. (Logique et Histoire des Sciences. Paris. Armand Colin. 545—93. Kladno in Böhmen. Sep. v. Vf.) Bodländer.

Geoffrey Martin, *Über die Existenz von thermischen Zentren der Stabilität von*

Verbindungen. Zu den Beispielen der Verbb., die bei hoher und tiefer Temperatur, nicht aber bei mittlerer Temperatur beständig sind (Chem. News **81**. 301; C. **1900**. II. 307), ist inzwischen ein neues, das Stickstoffperoxyd gekommen. Der Vf. entwickelt die kinetischen Anschauungen, durch die er sich die Existenz solcher „thermischen Stabilitätszentren" bei gewissen Verbb. verständlich gemacht hat. (Chem. News **83**. 289. 21/6.) Bodländer.

Otto Ruff, *Katalytische Reaktionen.* I. *Aluminiumchlorid.* Die Beobachtung, daſs ein Gemisch von *Sulfurylchlorid* und *Schwefelchlorür* in Ggw. geringer Spuren *Aluminiumchlorid* beim Kochen Chlor entwickelt, veranlaſste den Vf., die Wirkung des Aluminiumchlorids auf die Reaktionsfähigkeit des Sulfurylchlorids, Thionylchlorids, Arsen- und Antimontrichlorids, Phosphor- und Molybdänpentachlorids zu untersuchen, wobei sich zeigte, daſs die katalytische Wirkung des Aluminiumchlorids eine ziemlich allgemeine ist, soweit es sich um Umsetzungen wasserfreier Halogenverbb. handelt, u. daſs sie in ihrer Wirkung einer Herabsetzung der Dissociationstemperatur dieser Verbb. gleichkommt.

Sulfurylchlorid u. *Schwefel* reagieren unter B. von Schwefelchloriden erst bei 200°. Bei Ggw. von Aluminiumchlorid tritt die Rk. schon bei gewöhnlicher Temperatur ein und führt je nach den angewandten Mengenverhältnissen nach den Gleichungen:

$$SO_2Cl_2 + 2S = S_2Cl_2 + SO_2 \quad \text{oder}$$
$$SO_2Cl_2 + S = SCl_2 + SO_2$$

zu *Schwefelmono-* oder *-dichlorid.* Dieselbe Wirkung kommt auch solchen Sulfiden gegenüber zur Geltung, deren Chloride in Sulfurylchlorid l. sind. — Sulfurylchlorid und *Jod* geben in Ggw. von $AlCl_3$ nach den Gleichungen:

$$SO_2Cl_2 + 2J = 2JCl + SO_2,$$
$$3SO_2Cl_2 + 2J = 2JCl_3 + 3SO_2$$

Jodmono- oder *-trichlorid.* — Ähnlich geht *Molybdändichlorid* mit Sulfurylchlorid $+ AlCl_3$ in Pentachlorid über. *Thionylchlorid* u. Schwefelwasserstoff reagieren bei Ggw. von $AlCl_3$ sehr lebhaft nach der Gleichung:

$$2SOCl_2 + 2H_2S = 4HCl + SO_2 + 3S.$$

Phosphorpentachlorid, gel. in Phosphoroxychlorid, löst in Ggw. von $AlCl_3$ schon bei 100° Schwefel zu Schwefelchlorid.

Arsentrichlorid verhält sich gegen Schwefelwasserstoff u. gelben *Phosphor* völlig indifferent, wird aber, nach Zugabe von $AlCl_3$, durch ersteren nach der Gleichung:

$$2AsCl_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 6HCl$$

lebhaft zers. und bildet mit letzterem eine rote, gleichzeitig das $AlCl_3$ aufnehmende Verb., welche durch Waschen mit W. und Salzsäure in ein violettschwarzes Pulver der Zus. PAs_4O_2 übergeführt wird.

Antimontrichlorid verhält sich dem Phosphor gegenüber ähnlich dem Arsentrichlorid, doch bleibt bei andauerndem Waschen der erst gebildeten Doppelverb. lediglich antimonhaltiger, amorpher Phosphor zurück.

Es gelang dem Verfasser, gemeinschaftlich mit **Plato**, bei der Rk. zwischen Sulfurylchlorid, Schwefel und Aluminiumchlorid ein Zwischenprodukt zu fassen von der Zus. $AlCl_3 \cdot SCl_4$, also ein *Aluminiumchloridschwefeltetrachlorid*, dessen B. nach der Gleichung:

$$3SCl_2 + AlCl_3 = AlCl_3 \cdot SCl_4 + S_2Cl_2$$

erfolgt. Farblose Nadeln, verlieren von 25° ab ihr Chlor, von 65° ab auch den Schwefel und hinterlassen schlieſslich Aluminiumchlorid. Die Verb. ist wegen ihres hohen Chlorgehaltes u. ihrer eigenartigen Bildungsweise sehr interessant u. jedenfalls

für die Charakteristik der katalytischen Wirkung des Aluminiumchlorids von Bedeutung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1749—58. 22/6. [30/5.] I. Chem. Inst. der Univ. Berlin.) RUFF.

R. W. Raudnitz, *Die Lähmung der Platinkatalyse durch Gifte.* Der Vf. glaubt im Gegensatz zu BREDIG u. IKEDA (Z. physik. Ch. **37**. 1; C. **1901**. I. 1260) nicht, daſs die Gifte den Katalysator beeinflussen. Vielmehr wird die katalysierte Substanz oder die aus ihr entstehenden Prodd. durch das Gift beeinfluſst. Milch, zu welcher Blausäure gesetzt wird, zersetzt Wasserstoffsuperoxyd sehr wenig. Treibt man aber die Blausäure durch einen Luftstrom vor dem Zusatz des Wasserstoffsuperoxyds aus, so wird dieses durch die Milch ebenso stark zersetzt, wie wenn keine Blausäure zugesetzt worden wäre. Der in der Milch vorhandene Katalysator ist also durch den Zusatz des Giftes nicht beeinfluſst worden. (Z. physik. Ch. **37**. 551—52. 28/6. Prag. Pharmakol. Inst. d. Deutschen Univ.) BODLÄNDER.

Carl Kullgren, *Über die Einwirkung von Nichelektrolyten bei Verseifung von Äthylacetat.* Es wird die Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats bei Zusatz von Nichtelektrolyten verringert. Bei Rohrzucker — und zum Teil auch bei Glycerin — ist das darauf zurückzuführen, daſs die Natronlauge durch den Rohrzucker unter B. eines Saccharats zum Teil neutralisiert wird. Es lieſs sich aus den Beobachtungen die Konstante der hydrolytischen Spaltung des Natriumsaccharats berechnen; die Zahlen sind thatsächlich nahe konstant. Auch die Erniedrigung der Leitfähigkeit der Natronlauge durch Rohrzucker läſst sich in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung aus der Annahme berechnen, daſs sich ein nur zum Teil hydrolysiertes Natriumsaccharat bildet. Methylalkohol, Äthylalkohol u. Aceton verringern, ohne mit Natronlauge Salze zu bilden, die Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats u. die Leitfähigkeit, und zwar in geringen Mengen diese mehr als jene, in gröſseren umgekehrt. Das läſst sich am besten durch die Annahme deuten, daſs von den Molekülen des Äthylacetats nur ein Teil „aktiv“ ist, daſs nur die aktiven Moleküle direkt der Verseifung unterliegen, und daſs die Zahl der aktiven Moleküle abnimmt, wenn das W. durch andere Lösungsmittel zum Teil ersetzt wird. (Z. physik. Ch. **37**. 613—22. 28/6. Lab. von ARRHENIUS.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

L. M. Dennis und **O. W. Brown**, *Kaliumperselenat. Vorläufige Mitteilung.* *Kaliumperselenat* wurde durch Elektrolyse einer konz. Kaliumselenatlsg., welche etwas freie Selensäure enthielt, mittels eines Stromes von 2,5—3 Amp. bei einer Temperatur von ca. 4° C. dargestellt. Es schied sich in der Nachbarschaft der Anode ein weiſser Körper ab, welcher erst auf Thon, dann über Phosphorpentoxyd in einem durch Eis gekühlten Exsikkator getrocknet wurde. Das Perselenat wurde nicht frei von Selenat erhalten, der Maximalgehalt der Mischung an Perselenat betrug 74,44%. Er wurde gefunden durch Bestimmung des wirksamen Sauerstoffs mittels Hinzufügung von Oxalsäure oder Ferroammoniumsulfat u. Zurücktitrieren des Überschusses. Kaliumperselenat oxydiert $KMnO_4$ und Thallosulfat leicht in der Kälte, MnO_2 führt es in der Wärme in $KMnO_4$ über. Die wss. Lsg. des Salzes giebt beim Erwärmen Sauerstoff ab. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 358—59. 20/6. [2/4.] Cornell University.) FAHRENHORST.

A. Besson, *Über die Darstellung des Phosphoroxyduls.* Die Ähnlichkeit im Aussehen und in den physikalischen Eigenschaften, welche das von MICHAELIS, PITSCH u. AREND (LIEBIG's Ann. **310**. 45; **314**. 259; C. **1900**. I. 164; **1901**. I. 497) aus

einer Lsg. von P in alkoh. Kalilauge gefällte Phosphorsuboxyd P_4O mit dem vom Vf. beschriebenen Phosphoroxydul P_2O zeigt, sowie die Zweifel, welche die genannten Autoren an der Existenz des P_2O zu hegen scheinen, veranlaſste den Vf., seine früheren Verss. (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 763; **125**. 1032; C. **97**. I. 961; **98**. I. 176) zu wiederholen. Das Phosphoroxydul wurde nach dem früher angegebenen Verf. durch Einw. von H_3P auf Phosphorylchlorid in Ggw. von HBr dargestellt, durch mehrstündiges Erhitzen im Rohr auf 100° von den fest anhaftenden Spuren von Halogenverbb. befreit und nach der Methode von MICHAELIS analysiert. Die Werte für P stimmten genau auf die Formel P_2O; das gleiche Resultat ergab die Analyse eines älteren, durch Einw. von H_3PO_3 auf PCl_3 gewonnenen Oxyduls. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1556—57. [24/6.*].) DÜSTERBEHN.

Paul Sabatier, *Wirkung eines Metalloxyds oder -hydrats auf die Lösungen der Salze anderer Metalle.* Auf die Abhandlung von A. RECOURA (S. 165) Bezug nehmend, weist Vf. darauf hin, daſs er selbst mit seinen Schülern seit langer Zeit die Einw. der Metalloxyde oder- hydrate auf die Salzlsgg. studiert u. eine ganze Reihe analoger, basischer gemischter Salze dargestellt habe (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 363; **125**. 176; **129**. 211; **132**. 1273; C. **97**. I. 584; II. 516; **99**. II. 471; **1901**. II. 90). Die Einw. eines Metalloxyds oder -hydrats auf die Lsg. eines anderen Metalles kann in ihrem Verlauf einer der 6 folgenden Typen entsprechen. — 1. Es findet keinerlei Einw. statt. — 2. Es erfolgt einfacher Ersatz des Hydrats des gel. Salzes. — 3. Es tritt partieller Ersatz unter gleichzeitiger B. eines unl. basischen Salzes eines der beiden Metalle ein. — 4. Das gel. Salz wird durch das leicht reduzierbare Oxyd oder Hydrat oxydiert, oder es findet umgekehrt Oxydation des Oxyds durch das gel. Salz statt, worauf in jedem Fall eine wechselseitige weitere Einw. der gebildeten Verbb. eintritt, in deren Verlauf häufig ein basisches Salz entsteht. — 5. Es entsteht ein gemischtes Oxyd mit oder ohne gleichzeitige B. eines basischen Salzes. — 6. Es bildet sich ein basisches gemischtes Salz beider Metalle.

Die Bedeutung, welche der Tetracuprigruppe von RECOURA offenbar zugeschrieben wird, ist, wie Vf. bereits (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 101 u. 301; C. **97**. II. 469 u. 567) dargelegt hat, eine Folge der Stabilität dieser Gruppierung. Diese Neigung, Polymetalloxyde zu bilden, findet sich auch bei anderen Metallen. Sie führt auch hier, wie beim Cu, zu regelrechten Reihen von gut definierten und krystallinischen Salzen; es sind dies die Tetrazink-, Di-, Tri- und Tetramerkuri- und Di-, Tri- und Tetrableigruppen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1538—40. [24/6.*].) DÜSTERBEHN.

G. André, *Beobachtungen über die mehrere Metalloxyde enthaltenden basischen Salze.* Bezugnehmend auf die Publikationen von MAILHE (S. 90) und RECOURA (S. 165) erinnert Vf. daran, daſs er bereits vor mehreren Jahren (C. r. d. l'Acad. des sciences **104**. 359 u. 431; **106**. 854; C. **87**. 331; **88**. 658) komplexe Oxychloride beschrieben habe, die aus basischen Salzen zweier Metalle bestehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1563. [24/6.*].) DÜSTERBEHN.

G. P. Drossbach, *Zur Chemie des Thoriums.* Zwei Handelsthornitrate hatten folgende Zus.: 48,39 und 48,32% Glührückstand, 0,007 und 0,0% Fe_2O_3, 0,013 und 0,014% Ceroxyd, 0,002% Yttererde, 0,014 und 0,020% Lanthanoxyd u. Didymoxyd, 0,08 und 0,17% CaO, 0,011 und 0,049% MgO, 0,012% $K_2O + Na_2O$, 0,007% und 0,0% P_2O_5, 3,80 und 1,90% N_2O_3, 34,76 und 35,41% N_2O_5, 48,02 u. 47,82% Thoroxyd. Die aus dem ersten Nitrat hergestellten Glühstrümpfe leuchteten sehr schlecht, die aus dem zweiten dagegen gut. Durch besondere Verss. wurde festgestellt, daſs die aus der Analyse ersichtlichen Verunreinigungen nicht Ursache des verschiedenen Glühvermögens sein konnten. Vf. glaubt, daſs Glieder der Yttriumgruppe, von denen

Yttrium, Ytterbium, Erbium, Samarium u. Gadolinium in allen Monaziten vorzukommen scheinen, Schuld an der Herabsetzung der Leuchtkraft sind. Er wies erxperimentell nach, dafs Yttrium hartnäckig von Thorium festgehalten wird. Durch Ausfällen der Nitratlsg. mit fixem Alkali unter Anwendung von Methylorange als Indikator bis zur Übergangsfarbe, wobei das Thorium vollständig gefällt wird, gelang es ihm, stark basische Oxyde abzuscheiden, während der aus dem so gereinigten Prod. hergestellte Glühkörper eine Leuchtkraft von über 140 Hefnerlichten zeigte.

Vf. knüpft hieran kurze Bemerkungen über Trennungen der seltenen Erden und schreibt die Zerlegung des Thoriums in zwei verschiedene Bestandteile durch BRAUNER einem Ytterbiumgehalte des Thoriums zu. (Z. f. angew. Ch. **14**. 655—58. 25/6.) WOY.

Eug. Demarçay, *Über ein neues Element, das Europium.* Es wurde als Begleiter des Samariums durch vielfach wiederholte Fraktionierung mit Hilfe von Magnesiumnitrat ein neues Element isoliert, dessen Existenz schon CROOKES, LECOQ DE BOISBAUDRAN und früher der Vf. vermutet hatten. Es werden die spektroskopischen Daten für dieses Element angegeben. Dem Calciumsulfat beigemengt, giebt das Element im Vakuum ein Fluoreszenzspektrum, dessen stärkste Linien λ 609, 576 und 593 haben. Das Element hat das Atomgewicht 151. Der Vf. schlägt für dasselbe den Namen *Europium*, Eu, vor. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1484 bis 1486. [27/6.*].) BODLÄNDER.

W. Pick, *Über die elektrochemische Bildung eisensaurer Alkalisalze.* Im Anschlufs an die Unterss. von HABER (Z. f. Elektrochemie **7**. 215; C. **1900**. I. 774) hat der Vf. das Verhalten verschiedener Eisensorten bei der Verwendung als Anoden in konz. Alkalilsgg. untersucht. Nicht nur Gufseisen, sondern auch Schmiedeeisen und Stahl liefern hierbei Ferrat. Nur müssen die letzteren dazu angeregt werden, da sie nachdem sie eine gewisse Menge Ferrat geliefert haben, inaktiv werden. Die Anregung erfolgt dadurch, dafs man sie entweder abwechselnd zur Anode u. Kathode macht oder längere Zeit in starkem Alkali schwach anodisch polarisiert. Nachdem sie einmal angeregt sind, liefern sie ohne Unterbrechung Ferrat. Dabei wird das Eisen passiv, namentlich widerstandsfähig gegen Verrostung und nimmt eine dunkle Farbe an, die von einer Schicht irgend eines Oxyds herrührt. Bei gleicher Konzentration liefert unter sonst gleichen Bedingungen Natronlauge mehr Ferrat als Kalilauge, Gufseisen mehr als Stahl, dieses mehr als Schmiedeeisen. So sind z. B. die Ausbeuten in Prozenten der Theorie:

	D.	Gufseisen	Stahl	Schmiedeeisen
Natronlauge . . .	1,477	47	26	14
Kalilauge	1,514	37	13	2

Die Stromausbeute an Ferrat wird durch Temperaturerhöhung erheblich gesteigert, z. B. bei Anwendung von chemisch reinem, elektrolytisch gefälltem Eisen von einer Spur bei 0° auf 16 °/₀ bei 30° und 80—100 °/₀ bei 70°. Neben dem Ferrat entsteht kein Ferrit; vielmehr wird der Rest des Stromes zur Sauerstoffentwickelung benutzt. Dem Übergang von Ferrit in Ferrat entspricht ein Potential von —0,78 Volt (in absoluten Potentialen), welches von der Temperatur wenig beeinflufst wird. Dagegen ist das Potential des Eisens gegen eine Ferratlsg. in der Kälte diesem Werte sehr nahe, bei 70° aber viel kleiner —0,49 oder —0,34 Volt. Es wird also das Eisen in der Ferratlsg. mit steigender Temperatur immer unedler. Das hängt damit zusammen, dafs die Stromausbeuten bei höherer Temperatur besser werden. (Z. f. Elektrochemie **7**. 713—24. 20/6. Karlsruhe. Lab. von HABER.) BODLÄNDER.

F. Haber, *Über die Ferritlösungen.* Der Vf. hat kürzlich angegeben (Z. f. Elektrochemie **7**. 215; C. **1900**. I. 774), dafs Ferratlsgg. beim Aufkochen in Ferrit-

lsgg. übergehen. Der Beweis, dafs in diesen Lsgg. das Eisen wirklich in der Oxydationsstufe des Eisenoxyds, Fe_2O_3, vorhanden ist, wurde gebracht, indem die alkalische Lsg. mit gemessener überschüssiger alkalischer Zinnchlorürlsg. (bei niedriger Temperatur, um die B. von Stannat unter Zinnausscheidung zu vermeiden) versetzt und das Zinnchlorür nach dem Ansäuern mit Jodlsg. zurückgemessen wurde. Das Eisenhydroxyd ist ebenso wie die Thonerde eine S., aber es ist viel schwächer, da nur Lsgg. in sehr konz. Alkalien beständig sind, während Alkalialuminatlsgg. schon durch einen geringen Alkaliüberschufs vor der Hydrolyse geschützt sind. (Z. f. Elektrochemie 7. 724—26. 20/6. Karlsruhe.) Bodländer.

A. Kaufmann, *Über den kathodischen Angriff des Eisens in Ammonnitratlösung und über ein neues Eisenoxyduloxyd.* Haber hat beobachtet, dafs Eisen als Kathode in einer Ammonnitratlsg. sich unter B. einer goldgelben Fl. l., aus der sich Eisenoxydhydrat abscheidet. Erhitzt man die Lsg. bei Luftabschlufs, so scheidet sich aus ihr unter Entw. von Stickstoff und Stickoxyd schwarzes magnetisches Eisenoxyduloxyd als unfühlbares, amorphes Pulver aus. Der Vf. hat diese Erscheinungen weiter untersucht. Es ergab sich, dafs man die gelbe Fl., welche eine ammoniakalische Ferroammonnitratlsg. ist, auch rein chemisch durch Erhitzen von Eisen, am schnellsten von Ferrum reductum mit einer möglichst konzentrierten Lsg. von Ammonnitrat in möglichst konzentriertem Ammoniak erhält. Die Auflösung des Eisens erfolgt ohne Mitwirkung des Luftsauerstoffs u. unter Wasserstoffentwickelung. Das Eisen ist in der Lsg. zum gröfsten Teil als komplexes Kation enthalten. Es wurde dies durch eine besondere Methode zur rohen Messung der Überführung nachgewiesen. Das Prod., welches beim Kochen der Lsg. unter Luftabschlufs ausfällt, ist ein bisher unbekanntes Eisenoxyduloxyd der Formel $Fe_8O_{11} = 2FeO \cdot 3Fe_2O_3$. Es ist wegen seiner tiefschwarzen Farbe, die von der braunschwarzen des Oxyduloxyds, Fe_3O_4, wesentlich verschieden ist, u. wegen seiner Feinheit für die technische Verwendung geeignet. Man erhält es auch aus Ferrosulfat durch Lösen in wss. Ammoniak u. Kochen nach Zusatz von Salpeter. Bei der Abscheidung des Oxyduloxyds findet eine Reduktion des Nitrats statt. Dieselbe bleibt nicht beim Nitrit stehen, da dieses sich in der Fl. nicht nachweisen läfst und auch nicht durch Einw. auf Ammoniak zerstört sein kann, weil des letzteren Menge unverändert bleibt. Daraus geht auch hervor, dafs nicht Ammoniak das Reduktionsprod. sein kann, das aus dem Nitrat entsteht, wenn dieses das gelöste Eisenoxydul in Eisenoxyduloxyd verwandelt. Es ist die glatte Ausscheidung des letzteren nur bei Ggw. eines erheblichen Überschusses an Nitrat möglich. — Die elektrolytische B. der gelben Fl. rührt davon her, dafs die Ammonnitratlsg. an der Eisenkathode stark ammoniakalisch wird, wodurch die Bedingung für den rein chemischen Angriff der Kathode gegeben ist. (Z. f. Elektrochemie 7. 733—41. 27/6. Karlsruhe. Chem.-techn. Inst. der Techn. Hochsch. Lab. von Haber.) Bodländer.

F. Janda, *Über das salpetersaure Uranyl.* Salpetersaures Uranyl $UO_2(NO_3)_2 + 6H_2O$, wird im Grofsen durch Auflösen Uranprotoxyd oder Uranmohr in HNO_3 (D. 1,321) dargestellt. Das Uranprotoxyd, U_3O_8, wird durch Glühen von Ammoniumuranat, $(NH_4)_2U_2O_7 + 6H_2O$, im Graphittiegel gewonnen. Vf. erörtet ausführlich die Zus. des Ausgangsmaterials und die einzelnen Phasen des Prozesses und bespricht die in der Litteratur vorhandenen Angaben über das Uranylnitrat, sowie die Verwendungsarten dieses Salzes. (Österr. Z. Berg-Hütt. **49**. 325—28 u. 340—42. 15/6.) Alexander.

A. Mailhe, *Wirkung des Quecksilberoxyds auf die wässerigen Lösungen der Metallsalze.* (Fortsetzung von S. 90.) Mangansalze: Frisch gefälltes HgO erzeugt in einer Manganchlorürlsg. zunächst weifses Manganohydrat,* welches rasch in ein gelatinöses Gemisch von Manganoxychlorid mit Manganoxyduloxyd übergeht. In einer Manganosulfatlsg. ruft HgO keine Rk. hervor. Eine konz. Mangannitratlsg.

verwandelt das gelbe und rote HgO in weiſse, mkr., hexagonale Prismen des gemischten, *basischen Manganomerkurinitrats*, $(NO_3)_2Hg \cdot MnO \cdot 3H_2O$, die allmählich sich oberflächlich schwärzen, ohne ihre Zus. wesentlich zu ändern. — Kadmiumsalze: In einer Kadmiumchloridlsg. fällt HgO ein weiſses, gelatinöses *Kadmiumoxychlorid* von der Zus. $CdCl_2 \cdot CdO \cdot 7H_2O$. In einer Kadmiumbromidlsg. entsteht das analoge *Kadmiumoxybromid*. In einer Kadmiumsulfatlsg. findet keine Rk. statt, in einer Kadmiumnitratlsg. dagegen bildet sich ein weiſser, aus Prismen oder klinorhombischen Platten bestehender Nd. eines *basischen Kadmiumquecksilbernitrats* von der Zus. $(NO_3)_2Hg \cdot CdO \cdot 3H_2O$. — Bleisalze: In einer Bleichloridlsg. bewirkt frisch gefälltes HgO Abscheidung eines weiſsen, *basischen Bleiquecksilberchlorids* von der Zus. $HgCl_2 \cdot 2PbO \cdot 2H_2O$. Bleinitratlsg. tritt mit dem HgO nicht in Rk.

Eisenoxydulsalze: In einer Eisenchlorürlsg. entsteht durch viel frisch gefälltes HgO ein schwarzer, rasch gelbbraun werdender Nd., welcher durch sd. W. nicht zers. wird, aus dem jedoch h. HNO_3 oder HCl ein sehr basisches Eisenchlorid herauslösen, während Hg_2Cl_2 zurückbleibt. Setzt man das HgO allmählich der Eisenchlorürlsg. zu, so erhält man weiſses Hg_2Cl_2 und eine Lsg. von $FeCl_3$. In einer Ferrosulfatlsg. entsteht bei längerer Einw. des HgO ein amorphes, gelbes Pulver, welches aus einem Gemisch von metallischem Hg, Merkurosulfat und einem *basischen Ferrisulfat* von der Zus. $(SO_4)_3Fe_2 \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ besteht. — Ferrisalze: In einer Eisenchloridlsg. erzeugt HgO einen roten, gelatinösen Nd. von Oxychlorid, in einer Ferrisulfatlsg. ein citronengelbes, amorphes, *basisches Quecksilbersulfat* von der Zus. des *Turbiths*, $SO_4Hg \cdot 2HgO$. In einer Ferrinitratlsg. entsteht, sobald die Lsg. mit HgO gesättigt ist, ein aus irregulären hexagonalen Täfelchen bestehendes Krystallpulver, das durch einen geringen Ferrisalzgehalt gelb gefärbte, *basische Quecksilbernitrat*, $(NO_3)_2Hg \cdot HgO \cdot H_2O$.

Die B. der basischen gemischten Nitrate erfolgt in der Hitze bedeutend schneller. Die entstehenden krystallinischen Verbb. besitzen bis auf das Krystallw. die gleiche Zus., dagegen eine von den oben erwähnten Nitraten verschiedene Krystallform. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1560—63. [24/6.*].) DÜSTERBEHN.

Jouniaux, *Über die Wirkung der Sonnenstrahlen auf das Chlorsilber in Gegenwart von Wasserstoff.* Setzt man in einem geschlossenen Rohr pulverisiertes AgCl in einer H-Atmosphäre dem Sonnenlicht aus, so färbt es sich allmählich schwarz, unter Abscheidung von metallischem Ag und B. von HCl. Die Rk. verläuft jedoch sehr langsam, denn selbst nach 18 Monaten bestand das Gasgemisch nur zu $^2/_3$ aus HCl. Weiter hat Vf. nachgewiesen, daſs die Menge des entstehenden HCl unter sonst gleichen Versuchsbedingungen proportional der dem Licht ausgesetzten Oberfläche des AgCl ist, und ferner, daſs bei genügend langer Belichtung u. Anwendung einer ausreichenden Menge AgCl der gesamte H in HCl umgewandelt wird. In Übereinstimmung mit der letzteren Thatsache wird durch Belichtung einer metallisches Ag und trocknen HCl enthaltenden Röhre bei gewöhnlicher Temperatur eine Umkehrung der Rk. nicht herbeigeführt. Vgl. hierzu C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 883; C. **1900**. I. 99. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1558—60. [24/6.*].)
DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

A. Haller, *Über neue Synthesen, welche mit Molekülen bewirkt werden, die eine Methylengruppe mit einem oder zwei negativen Radikalen verbunden enthalten. Einwirkung von Epichlorhydrin und Epibromhydrin auf Natriumbenzoylessigester.* Behandelt man eine absolutalkoh. Lsg. von Natriumbenzoylessigsäureäthylester mit

1 Mol. Epichlorhydrin in der Kälte, so findet eine in der folgenden Gleichung ausgedrückte Rk. statt:

$$C_6H_5\cdot CO\cdot CHNa\cdot CO_2C_2H_5 + \underbrace{CH_2\cdot CH}_{O}\cdot CH_2Cl = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO\cdot CNa\cdot CO_2C_2H_5 \\ \qquad | \\ \qquad CH_2\cdot CHOH\cdot CH_2Cl \end{array}.$$

Das nach dieser Rk. zweifellos entstehende Na-Salz konnte nicht analysenrein gewonnen werden. Beim Lösen des Na-Salzes in W. und Fällen mit HCl entsteht nach den Gleichungen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO\cdot CNa\cdot CO_2C_2H \\ \qquad | \\ \qquad CH_2\cdot CHOH\cdot CH_2Cl \end{array} + H_2O = C_2H_5OH + \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO\cdot CH\cdot COONa \\ \qquad | \\ \qquad CH_2\cdot CHOH\cdot CH_2Cl \end{array};$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO\cdot CH\cdot COONa \\ \qquad | \\ \qquad CH_2\cdot CHOH\cdot CH_2Cl \end{array} + HCl = H_2O + NaCl + \begin{array}{l} \qquad\qquad \text{I.} \\ C_6H_5\cdot CO\cdot CH\cdot CO \\ \qquad | \qquad\quad >O \\ \qquad CH_2\cdot CH\cdot CH_2Cl \end{array}$$

ein gechlortes Lakton, welches als *5-Chlor-2-benzoyl-4-valerolakton*, $C_{12}H_{11}O_3Cl$ = Formel I., zu bezeichnen ist; feine Nadeln, F. 105—106°, unl. in W., swl. in Ä. u. PAe. — Dafs dieser Verb. die obige Formel I. zukommt erhellt daraus, dafs bei Anwendung des Natriumbenzoylessigsäuremethylesters dasselbe gechlorte Lakton und bei Anwendung von Epibromhydrin das entsprechende *5-Brom-2-benzoyl-4-valerolakton*, $C_{12}H_{11}O_3Br = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO\cdot CH-CO \\ \qquad | \qquad\quad >O \\ \qquad CH_2\cdot CH\cdot CH_2Br \end{array}$, feine Nadeln, F. 92—93°, erhalten werden. — Das *Phenylhydrazon des 5-Chlor-2-benzoyl-4-valerolaktons*, $C_{18}H_{16}O_2N_2Cl$, hat F. 148—150°.

Läfst man auf das gechlorte Lakton KOH einwirken, so bildet sich in der Kälte das K-Salz der entsprechenden Oxysäure. Beim Erhitzen erleidet diese gechlorte Oxyketonsäure gleichzeitig die Säurespaltung u. Ketonspaltung nach den Gleichungen:

$$1.\ \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO\cdot CH\cdot COOK \\ \qquad | \\ \qquad CH_2\cdot CHOH\cdot CH_2Cl \end{array} + 2KOH =$$
$$C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CH_2OH + KCl + K_2CO_3;$$

$$2.\ \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO\cdot CH\cdot COOK \\ \qquad | \\ \qquad CH_2\cdot CHOH\cdot CH_2Cl \end{array} + 2KOH =$$
$$C_6H_5\cdot COOK + COOK\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CH_2OH.$$

Die nach Gleichung 2. entstehende Dioxyvaleriansäure konnte im analysenreinen Zustande noch nicht erhalten werden. Das nach Gleichung 1. entstehende Ketoglykol, das *4-Benzoyl-1,2-butandiol*, $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CH_2OH$, hat F. 90—91° und bildet ein Semicarbazon, F. 153—154°.

Aus den vorstehenden Verss. ergiebt es sich, dafs die eine Äthylenoxydgruppe enthaltenden Verbb., wie Epichlorhydrin und Epibromhydrin, sich in der Kälte an Verbb. der Formel $CH_2<^{R}_{R'}$ (wobei R und R′ negative Radikale bedeuten) direkt addieren. Bei Anwendung von β-Ketonsäureestern erhält man erst halogenierte Oxyketonsäuren, welche sich beim Ausfällen aus ihren Salzen in Halogenketolaktone umwandeln. Diese Halogenketolaktone können durch Einw. von Alkalien in Ketonglykole verwandelt werden. Letztere Verbb. waren bis jetzt kaum bekannt. Durch Reduktion können sie in neue Glycerine verwandelt werden. Unter denselben Bedingungen werden die Ketolaktone auch in eine einbasische S. und in eine Glykolsäure gespalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1459—63. [17/5.*].) HESSE.

Louis Henry, *Über einige Äthylenverbindungen*. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**. 243—54. — C. **1901**. I. 1356.) RASSOW.

Louis Henry, *Über Äthylenäthyl- und Äthylenacetylderivate.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**. 255—58. — C. **1901**. I. 1357.) RASSOW.

L. Maquenne u. Gabr. Bertrand, *Über den racemischen Erythrit.* Vff. haben den durch Mischen von l- und d-Erythrit dargestellten r-Erythrit, dessen Tetracetin, Dibenzacetal u. Divaleracetal untersucht u. die Angaben von GRINER (C. r. d. l'Acad. des sciences **116**. 723; **117**. 853; C. **93**. I. 877; II. 1034) bestätigt gefunden. — Der *r-Erythrit*, F. 72°, krystallisiert anscheinend in demselben Krystallsystem, wie der l- u. d-Erythrit, ist in A. u. W. noch leichter l., als seine Komponenten, an der Luft zerfliefslich und besitzt einen ausgeprägten Zuckergeschmack. — *Tetracetin*, $C_4H_6(C_2H_3O_2)_4$, gewonnen ebenfalls durch Mischen der l- und d-Verb., kleine, glänzende Krystalle, F. 50—51° (unscharf), wl. in W., ll. in A. — *Dibenzacetal*, $C_4H_6O_4(C_7H_6)_2$, F. 220°. — *Divaleracetal*, $C_4H_6O_4(C_5H_{10})_2$, kleine, weifse Blättchen, F. 72—73° (unscharf). — Das bisher noch unbekannte *Divaleracetal des i-Erythrits* ist flüssig und zers. sich an der Luft in seine Komponenten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1565—67. [24/6.*].) DÜSTERBEHN.

M. Bennett Blackler, *Notiz über die Darstellung von Dimethylsulfat.* Bei der Darst. von Dimethylsulfat aus CH_3OH und H_2SO_4 läfst die Ausbeute viel zu wünschen übrig. Vf. erzielte eine wesentlich bessere Ausbeute, wenn er zuerst durch Einw. von CH_3OH und wenig H_2SO_4 Methyläther darstellte, diesen in eine gröfsere Menge auf 160° erhitzte H_2SO_4 einleitete und dann das Gemisch destillierte. Die beste Ausbeute (21°/₀) wurde erhalten durch Einleiten des aus 100 ccm CH_3OH u. 66,4 ccm H_2SO_4 dargestellten Methyläthers in 100 ccm H_2SO_4. (Chem. N. **83**. 303—4. 28/6.) ALEXANDER.

Edgar Peeters, *Über das Isopropanolamin*, $H_3C\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH_2$. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**. 259—65. — C. **1901**. I. 819.) RASSOW.

A. Schöfer, *Einige Beobachtungen über Propylpseudonitrol u. das symm. Tetramethyldinitroazoxymethan.* Zur raschen Darst. von *Propylpseudonitrol* empfiehlt sich die Einw. von salpetriger S. in wss. Lsg. auf Acetoxim; man löst 1 g Acetoxim und 2,84 g Natriumnitrit in 20 g W., fügt tropfenweise 8 g 30°/₀iger Schwefelsäure hinzu u. läfst einige Stunden stehen. Bei der Einw. von methylalkoh. Natron auf Propylpseudonitrol wurde Acetoxim und Natriumnitrat, neben wenig Nitrit, erhalten. Bei der Reduktion mittels Aluminiumamalgams wurde ebenfalls Acetoxim gebildet. Mit Anilin reagiert das Pseudonitrol unter B. von Diazoamidobenzol, mit Benzylamin unter B. von Benzaldehyd.

Das *sym. Tetramethyldinitroazoxymethan*, $(CH_3)_2C(NO_2)\cdot N{-}N\cdot C(CH_3)_2\cdot NO_2$ (mit O an N—N)

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1366), wird durch Aluminiumamalgam und durch Na-Amalgam nicht reduziert; durch Zn + Eg. wird Acetoxim gebildet. Konz. Kali, sowie heifse rauchende Salpetersäure sind ohne Einw.; konz. Salzsäure, sowie Brom wirken bei 150° unter Verkohlung ein. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck zers. sich die Verb. gegen 130°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1910—14. 22/6. [10/6.] Karlsruhe. Techn. Hochschule.) PRAGER.

Marcel Descudé, *Wirkung der Säurechloride auf die Aldehyde in Gegenwart von Chlorzink.* Die Einwirkung des Acetylchlorids auf Paraldehyd, bei der nach FRANCHIMONT (Rec. trav. chim. Pays-Bas **1**. 243—51; C. **83**. 90) die *Verbindung* $CH_3\cdot COO\cdot CH_2Cl\cdot CH_3$ entsteht, verläuft bedeutend energischer, wenn dem Gemisch etwas $ZnCl_2$ zugesetzt wird. — Bei der Einw. von Acetylchlorid auf Trioxymethylen in Ggw. von $ZnCl_2$ entsteht in lebhafter Rk. eine *Verbindung*, die bis auf die Zus. $CH_3\cdot COO\cdot CH_2Cl + {}^1/_2HCl$ alle Eigenschaften des *Methylenacetochlorhydrins*, $CH_3\cdot$

COO·CH_2Cl, von Henry (Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**. 739; C. **73**. 563) besitzt. — Benzoylchlorid reagiert gleichfalls mit Trioxymethylen in Ggw. von $ZnCl_2$; es bildete sich eine geringe Menge eines chlorhaltigen Öles, Kp. unterhalb 100°, D. > W., u. eine aus Ä. in farblosen, orthorhombischen Prismen krystallisierende *Verbindung* $(C_7H_6O_2)_2$, unl. in W., wl. in den organischen Lösungsmitteln, über die Vf. später eingehender berichten wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1567—69. [24/6.*].) Düsterbehn.

A. Wohl, *Über Amidoacetale und Amidoaldehyde.* Homologe des Amidoacetals, $NH_2·CH_2·CH(OC_2H_5)_2$, und Aminoaldehyds, $NH_2·CH_2·CHO$, waren bisher nicht bekannt, da der sogen. δ-Aminovaleraldehyd sich als Piperidin-N-oxyd erwiesen hat (Maass, Wolffenstein, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2587; C. **98**. II. 1251). — Im folgenden ist die Darst. der ersten β- u. γ-Aminoacetale, bezw. -aldehyde beschrieben.

Mit **M. Wohlberg**, Über den β-Aminopropionaldehyd. Durch 8stündiges Erhitzen von β-Chlorpropionacetal, $CH_2Cl·CH_2·CH(OC_2H_5)_2$ (Wohl, Emmerich, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2761; C. **1900**. II. 947), mit dem 10fachen Vol. gesättigtem alkoh. NH_3 auf 115—118°, entsteht, neben nicht unbeträchtlichen Mengen der sekundären Base $NH[CH_2·CH_2·CH(OC_2H_5)_2]_2$, das *β-Aminopropionaldehyddiäthylacetal*, $NH_2·CH_2·CH_2·CH(OC_2H_5)_2$. Schwer bewegliche, basisch riechende Flüssigkeit; Kp_{18}. 80°; D^{17}. 0,9359; leicht mischbar mit W., A., Ä., Chlf., PAe. — Geht durch 36stündige Einw. wss. Oxalsäurelsg. in das *saure Oxalat des β-Aminopropionaldehyds*, $NH_2·CH_2·CH_2·CHO, C_2H_2O_4 + H_2O$, über; dasselbe scheidet sich, wenn die konz. wss. Lsg. mit einem Gemisch von 3 Teilen A. u. 1 Teil Ä. versetzt wird, in Krystallen ab, die im Vakuum bei 40° wasserfrei werden u. bei 98° schm.; l. in W., unl. in absol. A., Ä.; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg., nicht aber Fehling'sche Fl. — Der freie β-Aminopropionaldehyd ist äufserst zers.; sein Chlorhydrat liefs sich nach dem Verf. von E. Fischer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 92) aus dem Acetal mittels konz. Salzsäure als Sirup gewinnen. — Pt-Salz, $(NH_2·CH_2·CH_2·CHO)_2H_2PtCl_6$. Krystalle aus wenig W. u. A.; zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm.; unl., aufser in W. — Die Derivate des β-Aminopropionacetals geben bei der hydrolytischen Spaltung auch in solchen Fällen, in welchen bei den analogen Derivaten des Aminoacetacetals die freie Aldehydgruppe erhalten bleibt, cyklische Kondensationsprodd., weil hier eine CH_2-Gruppe mehr als bei jenen zur Schliefsung von 6- und 5gliedrigen Ringen zur Verfügung steht. — *Phenylthioharnstoffpropionaldehyddiäthylacetal*, $C_6H_5·NH·CS·NH·CH_2·CH_2·CH(OC_2H_5)_2$, aus dem Acetal und Phenylsenföl in Ä.; Krystalle aus Ä.; F. 85° (korr.); ll. in Ä., Aceton, Chlf., absol. A., Bzl.; wl. in W.; unl. in PAe. — Trägt man die Verb. unter guter Kühlung in konz. Salzsäure ein, so bildet sich *N-Phenyldihydropyrimidylmerkaptan* (I.); Krystalle aus wenig W.; F. 151°; ll. in h.

I. $C_6H_5·N—C(SH)=N—CH_2—CH=CH$ (Ring: N…CH). II. $C_6H_5·C=N—CH_2—CH=CH—O$ (Ring: C…O).

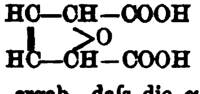
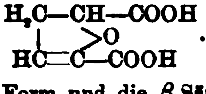
W., Aceton, A., Essigester; wl. in Ä., Chlf., unl. in PAe., Bzl.; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. nicht; zeigt ausgesprochenen Säurecharakter, giebt aber auch das Pt-Salz, $(C_{10}H_{10}N_2S)_2H_2PtCl_6$. — *Harnstoffpropionaldehyddiäthylacetal*, $NH_2·CO·NH·CH_2·CH_2·CH(OC_2H_5)_2$, wurde durch Eindampfen einer schwach alkalisch gemachten wss. Lsg. des salzsauren Acetals mit K-Cyanat bereitet; Krystalle aus A.; F. 61°; ll. in W., A., Chlf., l. in Ä., PAe.; unl. in Bzl., Aceton; etwas zerfliefslich; bei der Einw. wss. Oxalsäurelsg. bilden sich leicht zerfliefsliche Krystalle, die ammoniakal. Ag-Lsg. nicht reduzieren. — β-Benzoylaminopropionaldehyddiäthylacetal, $C_6H_5·CO·NH·CH_2·CH_2·CH(OC_2H_5)_2$. Gelblicher Sirup; unl. in W.; l. in A.; ll. in Ä.; kondensiert sich durch Schütteln mit wss. Oxalsäurelsg. zu *Phenylmetoxazin* (II.); Krystalle aus A.; F. 171°; unl. in W.; wl. in PAe., Bzl.; ll. in Aceton, A., Ä., Chlf. — Durch Schütteln einer sodaalkal. Lsg. des Aminoacetals mit Acetanhydrid erhält man das

β-Acetylaminopropionaldehyddiäthylacetal, $CH_3CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2$; gelbliches Öl; zersetzt sich beim Erwärmen; D^{17}. 0,9937; unl. in PAe., sonst ll. — *β-Benzalaminopropionaldehyddiäthylacetal*, $C_6H_5\cdot CH:N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2$, bildet sich durch Vermischen des Acetals mit Benzaldehyd; schwach aromatisch riechendes Öl; Kp_{11}. 157°; D^{17}. 0,9878; wl. in W., sonst ll. — *β-Benzylaminopropionaldehyddiäthylacetal*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2$; aus der Benzalverb. durch Reduktion mit Na u. A. erhalten; gelbliche Fl.; Kp_{14}. 156°; D^{17}. 0,9799; unl. in W., ll. in A., Ä., Chlf., Aceton. — Geht durch Einw. konz. Salzsäure in salzsaures *Phenyldihydropyrrol*, $C_6H_5\cdot CH—NH—CH_2—CH{=}CH$, HCl, vom F. 240° (korr.) über.

Mit K. **Schäfer**, Über das γ-Amidobutyracetal. Die Umwandlung von Halogenverbb. in Nitrile mittels KCN verläuft nur dann glatt, wenn das Halogen leicht beweglich ist; muſs man zur Herbeiführung der Rk. längere Zeit auf höhere Temperaturen erhitzen, so wird die Wahl des Lösungsmittels schwierig, da wss. Fll. hierbei auf das KCN zers. wirken. Als ein für solche Fälle geeignetes Solvens hat sich konz. Glycerin, bezw. eine Mischung desselben mit A. bewährt. — *β-Cyanpropionaldehyddiäthylacetal*, $CN\cdot CH_2\cdot CH_2CH(OC_2H_5)_2$, lieſs sich durch 2tägiges Erhitzen einer mit 10 Teilen β-Chlorpropionacetal versetzten Lsg. von 4 Teilen KCN in 16 Teilen Glycerin u. 48 Teilen absol. A. auf 115—120° darstellen; Öl; Kp_{45}. 106°; kaum mit W., leicht mit A. u. Ä. mischbar. — *γ-Aminobutyraldehyddiäthylacetal*, $NH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OC_2H_5)_2$, aus der Cyanverb. durch Reduktion mit Na u. A. erhalten; stark basisches Öl; Kp_{21}. 96°; Kp_{760}. 196°; mischbar mit W., A., Ä. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1914—24. 22/6. [12/6.] I. chem. Inst. d. Univ. Berlin.) Stelzner.

H. B. **Hill**, *Über Dehydroschleimsäure.* Vf. veröffentlicht die im Verein mit seinen Schülern ausgeführten eingehenden Unterss. über Dehydroschleimsäure, welche er schon früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1221; C. **99**. I. 1208) in einer vorläufigen Mitteilung angekündigt hatte. Die früher von Heinzelmann (Liebig's Ann. **193**. 184; C. **78**. 652), Seelig (Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**. 1083; C. **79**. 521) u. Klinkhardt (J. pr. Chem. **25**. 41; C. **82**. 167) angegebenen Darstellungsweisen ergaben keine befriedigenden Resultate. Weit besser lassen sich gröſsere Mengen der Dehydroschleimsäure nach der Methode von Sohst und Tollens (Liebig's Ann. **245**. 19; C. **88**. 736) durch Erhitzen von saurem zuckersauren Kalium mit konz. HCl auf 150° oder nach der Modifikation von Schrötter (Stzgsber. Akad. Wiss. Wien **97**. 407) durch mehrtägiges Kochen des Salzes mit HCl unter gewöhnlichem Druck darstellen. Die lange Dauer und geringe Ausbeute der letzteren Methode lassen sich nun vermeiden, wenn man die Chlorwasserstoffsäure durch konz. Bromwasserstoffsäure ersetzt. Unter diesen Bedingungen liefert saures zuckersaures Kalium schon nach 16-stündigem Kochen 28—35% seines Gewichtes an Dehydroschleimsäure.

Die interessantesten Resultate wurden bei der Reduktion der S. erhalten. Es entstehen hierbei, wie schon Seelig (l. c.) fand, zwei SS. der Formel $C_6H_6O_5$, von denen aber nur eine, die α-Säure, direktes Prod. der Rk. ist, während sich die β-Säure erst aus der α-Säure durch Isomerisation bildet. Die β-Säure geht beim Kochen in alkal. Lsg. in eine neue S., die γ-Säure, über. Für diese Dihydrofurfuran-α-α_1-dicarbonsäuren sind folgende Strukturformeln möglich:

I.  und II.  .

Die Unters. ergab, daſs die α-Säure die cis-Form und die β-Säure die inaktive Kombination der beiden aktiven cis-trans-Formen der Struktur I. darstellt, während der γ-Säure die Struktur II. zukommt. Wie vorläufige Verss. zeigten, läſst sich die β-Säure u. ebenso auch die γ-Säure in je zwei aktive Komponenten spalten, deren vollkommene Reinigung aber noch nicht erreicht werden konnte.

Über Dehydroschleimsäure und gewisse ihrer Derivate, bearbeitet von I. K. Phelps und W. J. Hale. Zur Darst. der S. kocht man saures zuckersaures Kalium mit der 4—5-fachen Gewichtsmenge konz. Bromwasserstoffsäure (D. 1,56) am Rückflufskühler 16 Stunden lang. Aus dem schwarzen Reaktionsprod. isoliert man die S. durch Kochen mit W. und $CaCO_3$ in Form ihres Calciumsalzes. Die Ausbeute beträgt 28—35°/₀ des angewandten Kaliumsalzes. Wendet man anstatt des zuckersauren Kaliums Schleimsäure an, so ergeben sich weit geringere Ausbeuten. Vff. konnten ferner die Angaben von Schmidt und Cobenzl (Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. 599), dafs beim Erhitzen von schleimsaurem Kalium in H-Atmosphäre dehydroschleimsaures Kalium entstehe, nicht bestätigen, ebensowenig wie die Beobachtung dieser Autoren, dafs das schleimsaure Kalium 2 Mol. Krystallwasser besitze.

Die *Dehydroschleimsäure* ist in W. wl., die gesättigte Lsg. enthält bei 18° 0,100°/₀. K-Salz, $K_2 \cdot C_6H_2O_5 \cdot H_2O$, bildet aus A. lange Nadeln, ll. in W. Ba-Salz ist wl. in W. Die gesättigte Lsg. enthält bei 18° 0,91°/₀, die des Ca-Salzes 3,93°/₀. *Dehydroschleimsäuremonomethylester*, $C_7H_6O_5$, entsteht aus dem Dimethylester durch KOH in methylalkoh. Lsg. und krystallisiert aus W. in glänzenden Blättchen vom F. 201 202° (korr.), ll. in A. und Ä., wl. in Chlf., unl. in Bzl. Aus dem Diäthylester entsteht analog der *Dehydroschleimsäuremonoäthylester*, $C_8H_8O_5$, Nadeln aus A. vom F. 148—149° (korr.), ll. in A., zl. in Ä., wl. in Chlf. und Bzl. *Dehydroschleimsäureamid*, $C_6H_5NO_4$, entsteht aus dem Monoäthylester durch NH_3 und krystallisiert aus W. in Nadeln vom F. 280—281°, unl. in den meisten Lösungsmitteln. *Dehydroschleimsäuredianilid*, $C_6H_2O_3(NHC_6H_5)_2$, aus dem Säurechlorid und Anilin in äth. Lsg., bildet Nadeln aus verd. A. F. 227—228°. Die Verb. ist unl. in Ä., Lg. und h. W., wl. in Bzl., ll. in A. *Dehydroschleimsäurediacetanhydrid*, $C_{10}H_8O_7$, wurde beim Kochen der S. mit Acetanhydrid erhalten. Farblose Blättchen aus Aceton oder Bzl., welche sich bei ca. 150° zers. und zl. sind in Bzl., Chlf., Eg., wl. in Ä. u. Lg. *Dehydroschleimsäureanhydrid*, $C_{12}H_{14}O_8$ (?), welches auf anderen Wegen bisher nicht erhalten werden konnte, entsteht beim Erhitzen des Diacetanhydrids auf 150° unter vermindertem Druck. Der dabei erhaltene gelbe Rückstand ist unl. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln u. zers. sich beim Erhitzen. Er kann durch Auskochen mit Acetanhydrid und Aceton gereinigt werden und sublimiert bei starkem Erhitzen unter vermindertem Druck. Das Anhydrid wird durch siedendes W. nur langsam angegriffen.

Einwirkung von Halogenen auf Dehydroschleimsäure. Trockenes Brom allein oder in Verb. mit Aluminium- oder Phosphorchlorid wirkt weder auf die S. selbst, noch auf ihr Chlorid ein. Bromwasser dagegen liefert besonders glatt in alkal. Lsg. Dibromfurfurantetrabromid. Bei Einw. von Jod auf die wss. Lsg. des K-Salzes entsteht *α-α₁-Dijodfurfuran*, $C_4H_2J_2O$, farblose Platten aus A. vom F. 47°, ll. in den meisten Lösungsmitteln. Läfst man Brom auf den Monoäthylester der S. in alkal. Lsg. einwirken, so resultiert δ-Bromschleimsäureäthylester, während Jod nicht einwirkt.

Läfst man auf Dehydroschleimsäurechlorid in Bzl.-Lsg. Aluminiumchlorid einwirken, so entsteht *α-α₁-Dibenzoylfurfuran*, $C_{18}H_{12}O_3$. Es krystallisiert aus A. oder Lg. in glänzenden Nadeln vom F. 107°, welche beim Erhitzen sublimieren und ll. sind in Bzl., Chlf., Eg., wl. in Lg. und Ä., zl. in A. Das Keton liefert bei der Reduktion keine greifbaren Prodd.; mit trockenem Brom entsteht ein nicht näher untersuchtes Bromderivat, Bromwasser wirkt bei 140° im verschlossenen Rohr ein unter B. von Dibrommaleïn- u. Brombenzoësäure. Kocht man das Keton mit konz. HNO_3 längere Zeit, so entstehen o-, m- und p-Nitrobenzoësäure, ein in A. unl. krystallinischer Körper vom F. 194—195° und ein in A. l. Mononitroderivat vom F. 130—131°, ll. in Bzl. oder Chlf., unl. in CS_2. *α-α₁-Dibenzoylfurfurandiphenylhydrazon*, $C_{30}H_{24}N_4O$, entsteht aus dem Keton mit Phenylhydrazin in Eg.-Lsg. u. bildet gelbe Nadeln aus Eg. vom F. 155—156°, ll. in Chlf. und Bzl., wl. in A. und Ä. Der

Schmelzpunkt ist bei langsamem Erhitzen bedeutend niedriger. *α-α₁-Dibenzoylfurfurandioxim*, $C_{18}H_{14}N_2O_3$, wird erhalten bei Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat und NaOH auf das Keton in alkoh. Lsg. Das so gewonnene Prod. besteht aber aus zwei isomeren Verbb., welche sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Na-Salze in verd. Natronlauge einigermaßen genügend trennen lassen. Beide Körper sind ll. in Aceton und Äthylacetat, wl. in A., swl. in Ä., Chlf. und Bzl. Das *α-Dioxim* bildet lange Nadeln aus A., vom F. 213—214° bei schnellem Erhitzen, wobei es zum Teil sich in die *β*-Verb. umwandelt. Das *β-Dioxim* krystallisiert aus A. in büschelförmig angeordneten Platten. Es schm. bei schnellem Erhitzen bei 243 bis 245° unter Zers., bei langsamem Erhitzen liegt der Schmelzpunkt niedriger.

Über die Reduktion der Dehydroschleimsäure mitbearbeitet von A. S. Wheeler. Vff. haben die Arbeit von Seelig (l. c.) über die Reduktion der Dehydroschleimsäure wiederholt und erweitert. Es entstehen drei Dihydrofurfuran-α-α_1-dicarbonsäuren, von denen aber nur die α-Säure vom F. 149—150° primäres Prod. der Rk. ist. Sie geht in alkal. Lsg. leicht in die β-Säure vom F. 178—179° über und diese wieder bei längerer Einw. von Alkali in die γ-Säure. Führt man die Reduktion mit Na-Amalgam bei 0° aus und bindet das freie Alkali durch Einleiten von CO_2, so entsteht fast nur α-Säure, arbeitet man bei gewöhnlicher Temperatur, ohne das entstehende Alkali zu neutralisieren, so ist das Hauptprod. β-Säure. Beide SS. lassen sich durch ihre Pb-Salze trennen. *α-Dihydrofurfuran-α-α₁-dicarbonsäure.* Ba-Salz. Löslichkeit 0,20 % in W. von 18°. Ca-Salz, $Ca \cdot C_6H_4O_5 + 1^1/_2 H_2O$. Pb-Salz, $Pb \cdot C_6H_4O_5 + 2H_2O$. Undurchsichtige Nadeln, welche beim Stehen in durchsichtige Platten übergehen. Löslichkeit in W. bei 20° 0,046 %, bei 99,5° 1,03 %. Die α-Säure sublimiert beim Erhitzen auf 190° im H-Strom größtenteils ohne Zers., durch Na-Amalgam wird sie nicht weiter reduziert. Bei der Oxydation mit HNO_3 oder $KMnO_4$ entstehen Dehydroschleimsäure u. Oxalsäure. Bei Einw. von Bromdampf oder Bromwasser entsteht ein *Dibromid*, $C_6H_6Br_2O_5 + H_2O$ =

```
CHBr·CH·COOH
 |      >O
CHBr·CH·COOH
```

, vierseitige Prismen aus W. vom F. 112—113°, ll. in A. u. Ä., zl. in h. Chlf., unl. in Lg. Die wasserfreie Verb. schm. bei 147—148°, Alkalien zers. sie schon in der Kälte unter B. von Pyroschleimsäure. Chlor wirkt auf die α-Säure ein unter B. einer *α-Chlorhydroxytetrafurfuran-α-α₁-dicarbonsäure*, $C_6H_7ClO_6$. Diese krystallisiert aus W. oder Ä. + Lg. in vierseitigen Prismen, welche sich bei 209—210° zers. u. ll. sind in A., unl. in Bzl., Chlf., Lg. Mit Acetanhydrid entsteht eine krystallinische Verb., die nicht näher untersucht wurde.

β-Dihydrofurfuran-α-α₁-dicarbonsäure entsteht aus der α-Säure durch Isomerisation in alkal. Lsg. F. 178—179° (korr.). Ba-Salz. Löslicheit in W. bei 20° 1,4 %. Ca-Salz, $Ca \cdot C_6H_4O_5 + 2^1/_2 H_2O$. Pb-Salz, $Pb \cdot C_6H_4O_5 + H_2O$; rhombische Platten aus W. Verliert bei 195° die Hälfte des Krystallwassers und zers. sich bei höherer Temperatur. Löslichkeit in W. bei 20° 0,013 %, bei 99,5° 0,027 %. Die β-Säure liefert die gleichen Oxydationsprodd. wie die α-Säure. Brom in wss. Lsg. wird addiert unter B. eines *Dibromids*, $C_6H_6Br_2O_5 + 2H_2O$, vierseitige Prismen aus W., zers. sich bei 213—214°, ll. in A. und Ä., wl. in h. Bzl., unl. in Lg. Liefert bei Einw. von Alkali Pyroschleimsäure. Chlor wirkt auf die β-Säure unter Bildung von *β-Chlorhydroxytetrafurfuran-α-α₁-dicarbonsäure*, $C_6H_7ClO_6 + 1^1/_2 H_2O$, Prismen aus W. F. 95°.

γ-Dihydrofurfuran-α-α₁-dicarbonsäure, $C_6H_6O_5$ =

```
H2C—CH·COOH
 |     >O
HC═C·COOH
```

, entsteht aus der β-Säure durch längeres Kochen mit Alkali und krystallisiert aus W. in Platten, welche sich bei ca. 194°, ohne zu schm., zers. und ll. sind in W. u. A., wl.

in Ä., unl. in Chlf. u. Bzl. Die Verb. ist durch Na-Amalgam reduzierbar u. liefert die beiden stereoisomeren Tetrahydrofurfuran-α-α-dicarbonsäuren (LEAN, J. Chem. Soc. London **77**. 103; C. **99**. II. 1109; **1900**. I. 507). Bei der Oxydation entsteht viel Oxalsäure neben sehr wenig Dehydroschleimsäure. Durch Einw. von Brom in Chlf.-Lsg. unter Zus. von Eg. entsteht ein *Dibromid*, $C_6H_6Br_2O_5$, welches nicht rein erhalten wurde. Prismen aus Ä. + Lg., ll. in W. und Ä., unl. in Chlf. und Bzl. Die Verb. zers. sich schon beim Stehen für sich oder in Lsg., bei Einw. von Alkali entsteht keine Pyroschleimsäure. (Amer. Chem. J. **25**. 439—85. 20/6. Harward College. Chem. Lab.) FAHRENHORST.

L. Bouveault u. **A. Bongert**, *Nitrierung der Acetessigester und ihrer Acidylderivate.* Die beiden Butyrylacetylessigsäuremethylester, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot C_3H_7) \cdot COOCH_3$ und $CH_3 \cdot C(O \cdot CO \cdot C_3H_7) : CH \cdot COOCH_3$ (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 701; C. **1901**. I. 882), liefern bei der Behandlung mit rauchender HNO_3 (Temperatur nicht über 40°) neben Essigsäure und Buttersäure den *Methylester*, $C_6H_6N_2O_6$, etwas dickliche, schwach ambrafarbene Fl., Kp_{10}. 151°, D_4^0. 1,429, die durch NH_3 in das *Amid*, $C_4H_4N_4O_4$, wl. in W., unl. selbst in den sd., organischen Lösungsmitteln, F. 253° u. Zers., verwandelt wird. C-Diacetylessigsäureäthylester reagiert in gleicher Weise, mit dem alleinigen Unterschiede, daſs an Stelle des Methylesters der *Äthylester*, $C_8H_{10}N_2O_6$, Kp_{10}. 161°, D_4^0. 1,296, entsteht, der bei der Behandlung mit NH_3 das gleiche Amid vom F. 253° liefert.

Die Acidylgruppen der Acetessigester werden also bei der Nitrierung abgespalten. Wie vorauszusehen war, liefern die Acetessigester selbst ebenfalls die Verb. $C_6H_6N_2O_6$, bezw. $C_8H_{10}N_2O_6$. Vf. nimmt an, daſs zunächst ein Nitroderivat, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(NO_2) \cdot COOCH_3$, entsteht, welches sofort in Essigsäure u. Nitroessigester zerfällt. Letzterer, in Ggw. von HNO_3 unbeständig, verliert W. und polymerisiert sich:

$$2CH_2(NO_2) \cdot COOCH_3 = 2H_2O + C_6H_6N_2O_6.$$

Gestützt wird diese Auffassung dadurch, daſs beim Zersetzen des Ammonsalzes des Nitroessigsäureäthylesters durch verd. HCl (BOUVEAULT u. WAHL, C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 748; C. **1900**. II. 1263) neben Nitroessigsäureester durch Einw. der verd. HCl auf diesen gewisse Mengen des Esters $C_8H_{10}N_2O_6$ gebildet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1569—72. [24/6.*].) DÜSTERBEHN.

H. L. Wheeler u. **H. F. Merriam**, *Über die Einwirkung von Alkylthiocyanaten und Alkylisothiocyanaten auf Thiolsäuren.* Vff. haben die schon von CHANLAROFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 1987) studierten Einw. von Thiocyansäureestern auf Thiosäuren weiter ausgebaut u. in Gemeinschaft mit **T. B. Johnson** eine Anzahl Acyldithiocarbamate dargestellt. Die meisten Thiocyanate reagieren mit Thiolsäuren leicht unter B. von Additionsprodd. nach der Formel:

$$C_2H_5SCN + HSCOC_6H_5 = C_2H_5S \cdot CSHNCOC_6H_5.$$

Nur bei einigen ist die Reaktion komplizierter, indem zunächst Thiolsäureester und Thiocyansäure entstehen:

$$C_6H_5SCN + HSCOC_6H_5 = C_6H_5S \cdot COC_6H_5 + HNCS.$$

Die letztere wird dann gespalten in Cyanwasserstoff und andere Prodd., zum kleinen Teil aber reagiert sie mit Thiobenzoësäure unter B. von CS_2 und Benzamid nach der Gleichung:

$$HNCS + HS \cdot COC_6H_5 = H_2N \cdot COC_6H_5 + CS_2.$$

Werden die Rkk. ausgeführt bei Abwesenheit von Bzl., so bilden sich oft noch dicke Öle oder teerige MM.

Die Isothiocyansäureester oder Senföle RNCS reagieren mit Thioessig- oder Thiobenzoësäure äußerst leicht nach der Gleichung:

$$RNCS + HS \cdot COC_6H_5 = RNHCOC_6H_5 + CS_2.$$

Genau so verhalten sich auch die Acylisothiocyanate.

Diese Rkk. erlauben eine Unterscheidung zwischen Thio- und Isothiocyanaten, denn wenn beim Erhitzen eines Rhodanids mit Thiobenzoësäure kein CS_2 gebildet wird, liegt ein Isothiocyanat sicher nicht vor. Vff. haben so eine Anzahl von Verbb. geprüft, welche als Senföle beschrieben sind.

So konnten sie, entgegen den Angaben von Frerichs u. Beckurts (Arch. der Pharm. **238**. 9. 320. 615; C. **1900**. I. 589; II. 182. 1270), nachweisen, daß weder Isothiocyanessigsäure, noch eines ihrer Derivate bisher dargestellt sind, sondern daß alle diese Verbb. die normale Form besitzen. Sie zeigten ferner, daß α-Chlorallylthiocyanat wirklich ein Senföl ist; die Angaben von Berthelot, daß Phenylthiocyanat beim Stehen in Isothiocyanat übergeht, konnten sie nicht bestätigen.

Vff. fanden, daß Acyldithiocarbamate und Acylthioncarbamate sich sehr ähnlich verhalten; aus ihren Na-Salzen entstehen leicht Acylimidodithiokohlensäureester, welche bei Einw. von NH_3 oder organischen Basen einen neuen Typus von Pseudothioharnstoffen liefern, z. B. nach der Gleichung:

$$C_6H_5CON:C(SCH_3)_2 + HNRR' = C_6H_5CON:C<{NRR' \atop SCH_3} + HSCH_3.$$

Letztere Verbb. krystallisieren leicht und sind beständig.

Es wurde ferner die Einw. von Anilin auf Acyldithiocarbaminsäureester untersucht, wobei neben H_2S als Hauptprodd. normale Harnstoffe erhalten wurden, analog den von Young und Clark beim Acetylurethan gemachten Beobachtungen.

Experimenteller Teil. Die Thiocyansäureester vereinigen sich mit Thioessig- oder Thiobenzoësäure zum Teil schon bei gewöhnlicher Temperatur, meist beim Erwärmen in Bzl.-Lsg. Die entstehenden Acyldithiocarbaminsäureester sind l. in Alkalien, ll. in h. A., wl. in k. A. Ihre Farbe ist durchweg gelb; 10%ige NaOH-Lsg. verwandelt in die farblosen Na-Salze. Einw. von konz. Alkali bewirkt Zersetzung in Rhodanid und Merkaptan unter B. von Thiobenzoësäuren und cyanwasserstoffsauren Salzen. *Acetyldithiocarbaminsäuremethylester*, $C_4H_7ONS_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NHCS \cdot SCH_3$, gelbe Prismen aus A. F. 119°. Der entsprechende Äthylester geht mit Bromäthyl und Na in alkoh. Lsg. über in *Acetyldithiokohlensäurediäthylester*, $C_7H_{13}ONS_2 = CH_3CON:C(SC_2H_5)_2$. Farbloses Öl, Kp_{14}. 142°. Bei Behandlung mit organischen Basen entstehen Merkaptan und Pseudothioharnstoffe. *Acetyldithiocarbaminsäurepropylester*, $C_6H_{11}ONS_2 = CH_3 \cdot CONHCS \cdot SC_3H_7$, aus Normalpropylrhodanid und Thioessigsäure. Platten oder Prismen aus verd. A. F. 78°. *Thiocyansäurecetylester*, $C_{17}H_{33}NS = C_{16}H_{33} \cdot SCN$, aus Cetyljodid u. Kaliumthiocyanat. Fl. Kp_{30}. 242 bis 249°, Kp_{18}. 222—227°, erstarrt beim Abkühlen zu weißem Wachs vom F. 15—15,5°. Mit Thioessigsäure entsteht *Acetyldithiocarbaminsäurecetylester*, $C_{19}H_{37}ONS_2 = CH_3 \cdot CONHCS \cdot SC_{16}H_{33}$, hellgelbe Nadeln aus A. F. 89—90°. *Acetyldithiocarbaminsäurebenzylester*, $C_{10}H_{11}ONS_2 = CH_3CONHCS \cdot SCH_2C_6H_5$, Platten aus A. F. 136°. — *Benzoyldithiocarbaminsäuremethylester*, $C_9H_9ONS_2 = C_6H_5CONHCS \cdot SCH_3$, aus Methylrhodanid und Thiobenzoësäure, gelbe Nadeln. F. 135°. Der entsprechende *Äthylester*, $C_{10}H_{11}ONS_2 = C_6H_5 \cdot CONHCS \cdot SC_2H_5$, bildet Prismen aus A. F. 84°. *Benzoyldithiocarbaminsäuredimethylester*, $C_{10}H_{11}ONS_2 = C_6H_5CON:C(SCH_3)_2$, aus dem Monomethylester durch Jodmethyl und Na, Prismen aus A. F. 46°. Durch Einw. von alkoh. Ammoniak entsteht *Benzoylpseudomethylthioharnstoff*, $C_9H_{10}ON_2S = C_6H_5CO \cdot N:C(NH_2)(SCH_3)$, F. 111—112°, durch Einw. von Anilin *Benzoylpseudomethylphenylthioharnstoff*, $C_{15}H_{14}ON_2S = C_6H_5CON:C(NHC_6H_5)(SCH_3)$, farblose Platten aus A. F. 104—105°. — *Benzoyldithiocarbaminsäurediäthylester*, $C_{12}H_{15}ONS_2$,

Öl, Kp_{17}. 220—221°, liefert beim Erwärmen mit Anilin *Benzoylpseudoäthylphenylthioharnstoff*, $C_{16}H_{16}ON_2S$, Prismen aus A. F. 87—88°. — *Benzoyldithiocarbaminsäurepropylester*, $C_{11}H_{13}ONS_2$ = $C_6H_5CONHCS \cdot SC_3H_7$, Prismen aus A., F. 77°. *Isobutylester*, $C_{12}H_{15}ONS_2$ = $C_6H_5CONHCS \cdot SC_4H_9$, goldgelbe Nadeln, F. 80—81°. *Cetylester*, $C_{24}H_{39}ONS_2$ = $C_6H_5CONHCS \cdot SC_{16}H_{33}$, glänzende, hellgelbe Platten aus A., F. 63—64°. *Benzylester*, $C_{15}H_{13}ONS_2$ = $C_6H_5CONHCS \cdot SCH_2C_6H_5$, gelbe Nadeln, F. 108°, entsteht aus Benzylthiocyanat und Thiobenzoësäure ohne B. von HCN oder CS_2, ein Beweis, dafs Benzylthiocyanat die normale Struktur besitzt, obgleich es bei Einw. von NaOH und dann HCl H_2S abgiebt. Der Benzylester vom F. 108° giebt ein wl. Na-Salz.

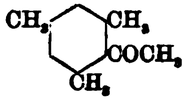
Bei Einw. von Thiobenzoësäure auf Thiocyansäurephenylester entstand Thiobenzoësäurephenylester, mit 2,4-Dinitrophenylester Benzoyldinitrothiophenol, aus welchem bei der Behandlung mit Alkali und S. Tetranitrophenyldisulfid erhalten wurde. Letztere Verb. entstand auch aus Thioessigsäure u. dem 2,4-Dinitrophenylester. Sie explodiert beim Erhitzen auf Platinblech. Aus Rhodanacetyläthylurethan und Thiobenzoësäure sollte, wenn ersteres die Senfölstruktur besäfse, Hippuryluretban und CS_2 entstehen. Anstatt dessen wurde *Benzoyldithiocarbaminsäureacetyläthylurethan*, $C_{13}H_{14}O_4N_2S_2$ = $C_6H_5CONHCS \cdot SCH_2CONHCOOC_2H_5$, goldgelbe Platten aus A. vom F. 159° erhalten, ein Beweis, dafs Rhodanacetyläthylurethan die Konstitution $NCS \cdot CH_2 \cdot CONHCOOC_2H_5$ besitzt. Ebenso erwiesen sich Rhodanmethylacetat und Rhodanacetmethylanilid als Derivate der normalen Thiocyansäure. Ersteres lieferte mit Thiobenzoësäure *Benzoyldithiocarbaminsäuremethylacetat*, $C_6H_5CONHCS \cdot SCH_2COOCH_3$, vom F. 118°, letzteres *Benzoyldithiocarbaminsäuremethylacetanilid*, $C_{17}H_{16}O_2N_2S_2$ = $C_6H_5CONHCS \cdot SCH_2CON(CH_3)(C_6H_5)$, Prismen aus A., F. 152°. Auch Rhodanacetamid liefert keinen CS_2, ist daher kein Senföl. *Benzoylthioglykolamid*, $C_9H_9O_2NS$ = $C_6H_5COSCH_2CONH_2$, wurde aus Kaliumthiobenzoat und Chloracetamid zu Vergleichszwecken dargestellt. Farblose Prismen aus W., F. 119—120°.

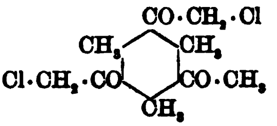
Isothiocyansäurephenyl-, Allyl- und α-Chlorallylester reagieren mit Thiobenzoë- und Thioessigsäure unter B. der entsprechenden Säureamide u. Abgabe von CS_2, ein Beweis, dafs diesen Verbb. wirklich die Senfölstruktur zukommt. Benzoylrhodanid liefert unter denselben Bedingungen mit Thiobenzoësäure Dibenzamid. — *Selenocyansäureäthylester*, C_3H_5NSe = C_2H_5SeCN, wurde aus Kaliumselenocyanid und Äthylbromid in alkoh. Lsg. erhalten. Schwach gelbes Öl von widrigem Geruch. Kp_{741}. 172°. Beim Erwärmen mit Thiobenzoësäure entsteht ein nach HCN riechendes Gas, ein Öl und ein fester Körper. Vff. werden die Unterss. nach verschiedenen Richtungen hin fortsetzen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 283 bis 299. 20/6. [30/3.] Sheffield Laboratory of Yale University.) FAHRENHORST.

H. Sprinkmeyer, *Über das o-Isopropyltoluol.* Dieser KW-stoff war bislang der einzige noch unbekannte unter den sechs theoretisch möglichen Propyltoluolen; durch Einw. von Na auf o-Bromtoluol und Isopropyljodid liefs er sich nicht erhalten, dagegen gelang die Einführung von Methyl in das Cumol. — Käufliches Cuminol, $(CHO)^1C_6H_4[CH(CH_3)_2]^4$, wurde mit $KMnO_4$ zu Cuminsäure, $(HOOC)^1C_6H_4[CH(CH_3)_2]^4$, oxydiert; in der aus letzterer mittels rauchender Salpetersäure darstellbaren Nitrocuminsäure (FILETI, Gaz. chim. ital. **11**. 12; **13**. 379) steht die NO_2-Gruppe in m-Stellung zum Carboxyl. Das Ba-Salz der analogen Aminosäure gab bei der Destillation mit Ätzbaryt o-Cumidin, $(NH_2)^2C_6H_4[CH(CH_3)_2]^1$, in welchem auf bekanntem Wege NH_2 gegen Br ausgetauscht wurde. — Das so gewonnene *o-Bromcumol*, $(Br)^2C_6H_4[CH(CH_3)_2]^1$, lieferte durch Erhitzen mit Jodmethyl und Natrium das *o-Isopropyltoluol*, $(CH_3)^2C_6H_4[CH(CH_3)_2]^1$. Stark lichtbrechende Fl.; D^{18}_{18}. 0,8582; n_D = 1,495; gab bei der Oxydation mit $KMnO_4$, neben viel Oxalsäure, *Dimethyl-*

phtalid, $C_6H_4<{C(CH_3)_2 \atop CO}>O$, rhombische Täfelchen aus W. (vergl. KOTHE, LIEBIG's Ann. **248**. 56). — Beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure auf 50° entsteht aus dem o-Isopropyltoluol in sehr vorherrschender Menge die *α-o-Isopropyltoluolsulfosäure*, $(CH_3)(C_3H_7)C_6H_3\cdot SO_3H$, deren Ba- und Pb-Salz wl. sind. — Ba-Salz, $(C_{10}H_{13}O_3S)_2Ba + H_2O$. Nadelbündel. — Pb-Salz, $(C_{10}H_{13}O_3S)_2Pb + 2H_2O$. Glänzende Blätter. — Cu-Salz, $(C_{10}H_{13}O_3S)_2Cu + 8H_2O$. Hellgrüne, glänzende Blättchen; ll. in W. — K-Salz, $C_{10}H_{13}O_3SK + 2H_2O$. Glänzende Blätter; sll. in h. W. — Durch Verreiben des Ba-Salzes mit PCl_5 bildet sich das *α-o-Isopropyltoluolsulfosäurechlorid*, $(CH_3)(C_3H_7)C_6H_3\cdot SO_2\cdot Cl$, als hellgelbe, dicke Fl. — Mit alkoh. NH_3 liefert dasselbe *α-o-Isopropyltoluolsulfamid*, $(CH_3)(C_3H_7)C_6H_3\cdot SO_2\cdot NH_2$; Nadelbüschel; F. 90°. — In der Mutterlauge der *α*-Sulfosäure findet sich die *β-o-Isopropyltoluolsulfosäure*, deren Ba- und Pb-Salz ll. sind, und deren *Amid* aus PAe. in glänzenden Blättern vom F. 105° krystallisiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1950—54. 22/6. [30/5.] Chem. Inst. d. kgl. Akad. zu Münster i. W.) STELZNER.

F. Kunckell u. A. Hildebrandt, *Über einen 1,3,5-triacylierten Benzolkohlenwasserstoff und einige Verbindungen des Dichloracetylmesitylens.* Trägt man in eine Lsg. von je 9 g *Acetylmesitylen* (I.) und Chloracetylchlorid, $Cl\cdot CH_2\cdot CO\cdot Cl$, in 80 g CS_2, bei direktem Sonnenlicht 27 g $AlCl_3$ ein u. erwärmt nach dreistündigem Stehen eine Stunde auf dem Wasserbade, so erhält man das *Dichloracetylacetylmesitylen* (II.);

I. 

II. 

derbe Krystalle aus A.; F. 130°. — Das *Dichloracetylmesitylen*, $(Cl\cdot CH_2\cdot CO)_2C_6H(CH_3)_3$, wird von einem Gemisch von 1 Tl. konz. Schwefelsäure + 2 Tln. Salpetersäure der D. 1,53 vorwiegend in *Trinitromesitylen*, $(NO_2)_3C_6(CH_3)_3$, vom F. 230° übergeführt; mäfsigt man jedoch die Rk. durch Kühlen, so bildet sich *1,3,5-Trimethyldinitrobenzoësäure*, $(CH_3)_3(NO_2)_2C_6\cdot COOH$; Nadeln aus A., die sich bei 210° schwach bräunen u. bei 230—231° schm. — Chlorid, $C_{10}H_9O_5N_2Cl$. Nädelchen aus Bzl.; F. 154—155°. — Anilid, $C_{16}H_{15}O_5N_3$. Nadeln; F. 300—310°; ll. in A. — Phenylhydrazid, $C_{16}H_{16}O_5N_4$. Nadeln; schm. oberhalb 300°; l. in A. — Trägt man 10 g Dichloracetylmesitylen in 40—50 g Brom ein, so entwickelt sich HBr, und nach 24-stündigem Stehen der mit Eiswasser gekühlten Lsg. hat sich eine *Verbindung* $C_{13}H_9O_2Cl_3Br_5$ noch unbekannter Konstitution abgeschieden. Dünne Nadeln aus viel A.; F. 162—163°; unl. in W.; wl. in A., leichter in Ä.; reagiert mit Phenylhydrazin in Bzl.-Lsg. unter N-Entw. und B. von *Dichloracetylbrommesitylen*, $(Cl\cdot CH_2\cdot CO)_2C_6Br(CH_3)_3$; Blättchen aus A.; F. 113°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1826—29. 29/6. [1/6.] Chem. Univ.-Lab. Rostock.) STELZNER.

Albert Colson, *Wirkung der Basen und Säuren auf die Salze der Amine.* Die Einw. des Piperidins auf die Ammoniaksalze ist nach früheren Unterss. des Vf.'s (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 502; C. **97**. I. 817) durch die Tension des NH_3-Gases begrenzt. Vf. macht jetzt einige Angaben über Tensionsmessungen und zeigt, dafs die Umkehrung der Rk. zu analogen Erscheinungen führt, wie die Dissociation des Silbercarbonats. — Bringt man trockenes Piperidinchlorhydrat in trockenes NH_3-Gas, so erfolgt eine Zers. im Sinne der Gleichung:

$$P\cdot HCl + NH_3 = NH_3\cdot HCl + P,$$

bei 0° unter einem Druck von 1255 mm, bei 6,7° unter einem solchen von 1595 mm und bei 8,3° unter einem solchen von 1698 mm Hg. Wenn man, nachdem eine ge-

wisse Menge NH_3 bei einer bestimmten Temperatur absorbiert wurde, den Druck unter die Tension erniedrigt, so erhebt sich diese nur noch zu geringen Druckschwankungen. Es deutet dies auf B. von Polyammoniaksalzen, $NH_4Cl \cdot nNH_3$, (TROOST) hin. — Bringt man je 1 Mol. trockenes Piperidin und Chlorammonium zusammen, so tritt augenblicklich die umgekehrte Rk. ein, indessen verzögert sie sich beträchtlich, wenn die beiden Substanzen **absolut** trocken sind, und noch mehr, wenn man sie anstatt in einer NH_3-Atmosphäre in trockener Luft aufeinander einwirken läßt.

Den Unterss. des Vf.'s zufolge absorbieren die neutralen Chlorhydrate des Piperidins u. Isobutylamins trockenes HCl unter B. von bei 20° flüssigen, sauren Salzen. Die Tension des HCl in diesen Verbb. ist beträchtlich niedriger, als die der fl. SO_2. Vf. hat untersucht, ob die Absorption des überschüssigen HCl von der chemischen Energie der Base oder von der chemischen Konstitution derselben abhängt. Da ein Gemisch von NH_4Cl u. HCl unter einem Druck von 3154 mm Hg selbst bei —21° keine Absorption von HCl erkennen liefs, so scheint das in den Alkaloiden an die Amingruppe gebundeen Kohlenwasserstoffradikal die HCl zu fixieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1563—65. [24/6.*].) DÜSTERBEHN.

W. Mac Pherson und **H. C. Gore**, *Die Konstitution der Oxyazoverbindungen.* Während die o-Oxyazoverbb. wahrscheinlich als Chinonhydrazone zu betrachten sind und die Salze, Acyl- (MAC PHERSON, Amer. Chem. J. **22**. 364; C. **1900**. I. 30) und Alkylderivate der p-Oxyazoverbb. sich als wahre Oxyazokörper erwiesen haben, ist die Konstitution der freien p-Oxyazoverbb. noch unbestimmt. Der eine der Vff. (MAC PHERSON, l. c.) hat früher gefunden, dafs die Acylderivate der Chinonhydrazone und die isomeren p-Oxyazoderivate bei der Verseifung dieselbe Verb. liefern. In der Hoffnung, eine Verb. zu finden, welche bei der Verseifung die beiden möglichen Isomeren:

$$R{<}^{O}_{N-NHR'} \quad \text{und} \quad R{<}^{OH}_{N=NR'}$$

liefern würde, haben Vff. diese Unters. fortgesetzt u. die Einw. des unsymmetrischen Benzoyl-α naphtylhydrazins auf Parachinone studiert. Das erhoffte Resultat wurde nicht erreicht, wohl aber nachgewiesen, dafs die Acylderivate der p-Oxyazoverbb., welche durch Einw. von α-Naphtyldiazoniumchlorid auf Phenol, o-Kresol u. Thymol entstehen, die Acylgruppe an Sauerstoff gebunden enthalten, also wahre Oxyazoverbb. sind.

Experimenteller Teil. I. Die Darstellung des α-Benzoyl-α-naphtylhydrazins. Es wurde durch Kochen von β-Acetylnaphtylhydrazin mit Benzoylchlorid in Bzl.-Lsg. *α-Benzoyl-β-acetyl-α-naphtylhydrazin*, $C_{19}H_{16}N_2O_2$, dargestellt, spindelförmige Krystalle aus A., F. 184°, ll. in h. A., wl. in Bzl. Diese Verb. liefert beim Kochen mit verd. H_2SO_4 *α-Benzoyl-α-naphtylhydrazin*, $C_{17}H_{14}N_2O = C_{10}H_7 \cdot NC_7H_5O \cdot NH_2$. Abgestumpfte Pyramiden aus A., F. 120,5°, sll. in A. u. Bzl. Aus der Bzl.-Lsg. scheidet Lg. Krystalle vom F. 98° ab; letzterer steigt bei schwachem Erhitzen auf 120,5°.

II. Die Einwirkung von α-Benzoyl-α-naphtylhydrazin auf Parachinone der Benzolreihe. *Chinonbenzoyl-α-naphtylhydrazon*, $C_{23}H_{16}N_2O_2 = O:C{<}^{CH:CH}_{CH:CH}{>}C:N \cdot N{<}^{COC_6H_5}_{C_{10}H_7}$, aus dem Naphtylhydrazin und Benzochinon in verd. A. krystallisiert schwer. Platten aus Lg. F. 113,5°, sll. in Bzl., A., Ä., Chlf. Es ist isomer mit dem Benzoylderivat des α-Naphtalinazophenols und liefert wie dieses bei der Verseifung *α-Naphtalinazophenol*, $C_{16}H_{12}N_2O = C_6H_4{<}^{O}_{N \cdot NH \cdot C_{10}H_7}$ oder $C_6H_4{<}^{OH}_{N=NC_{10}H_7}$, welches leicht aus α-Naphtyldiazoniumchlorid und Phenol

erhalten wird. Bräunliche Platten aus Lg., gelbliche Nadeln aus Bzl. F. 136°. Erhitzt man die braunen Platten auf 130°, so werden sie rot und krystallisieren dann aus Lg. in Form rötlicher Nadeln. Möglicherweise liegen hier die beiden möglichen Isomeren vor, doch konnte ein Unterschied im chemischen Verhalten nicht gefunden werden. *Benzoylderivat*, $C_{23}H_{16}N_2O_2 = C_6H_5CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_7$. Nadeln, F. 120°, ll. in Bzl., Chlf., zll. in A. und Ä.

Toluchinonbenzoyl-α-naphtylhydrazon, $C_{24}H_{18}N_2O_2 = O : C_6H_3(CH_3) : N \cdot N(COC_6H_5)(C_{10}H_7)$, aus Toluchinon u. Benzoylnaphtylhydrazinchlorhydrat, krystallisiert aus A. in prismatischen oder quadratischen Krystallen vom F. 166°. Es ist isomer mit dem Benzoyl-α-naphtalinazo-o-kresol. Beide Verbb. liefern bei der Verseifung *α-Naphtalinazo-o-kresol*, $C_{17}H_{14}N_2O = (1)O : C_6H_3(CH_3)(2) : N \cdot NHC_{10}H_7(4)$ oder $OH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N : N \cdot C_{10}H_7$, welches leicht aus o-Kresol und α-Naphtyldiazoniumchlorid erhalten wird. Rötlichgelbe Nadeln aus Bzl. + Lg. F. 154,5°, sll. in A. und Bzl. *Benzoylderivat*, $C_{24}H_{18}N_2O_2 = C_6H_5CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N : N \cdot C_{10}H_7$, flache Nadeln aus Lg. F. 120°.

Thymochinonbenzoyl-α-naphtylhydrazon, $C_{27}H_{24}N_2O_2 = O : C<{C(C_3H_7) : CH \atop OH = C(CH_3)}>C : N \cdot N<{COC_6H_5 \atop C_{10}H_7}$, aus Thymochinon u. Benzoylnaphtylhydrazin, bildet rhomboedrische Krystalle aus A. F. 151,5°. Es ist isomer mit dem Benzoylderivat des α-Naphtalinazothymols, welches daher die Benzoylgruppe an Sauerstoff gebunden enthalten muſs. Bei der Verseifung entsteht *α-Naphtalinazothymol*, $C_{20}H_{20}N_2O = O(1) : C_6H_2(C_3H_7)(2) \cdot (CH_3)(5) : N \cdot NHC_{10}H_7(4)$ oder $OH \cdot C_6H_2(C_3H_7)(CH_3) \cdot N : N \cdot C_{10}H_7$, leicht darzustellen aus α-Naphtyldiazoniumchlorid und Thymol. Monokline Krystalle aus Bzl. + Lg., F. 117,5°, sll. in Ä. und Bzl., zl. in A. *Benzoylderivat*, $C_{27}H_{24}N_2O_2 = C_6H_5CO \cdot O \cdot C_6H_2(C_3H_7)(CH_3) \cdot N : N \cdot C_{10}H_7$, wird rein erhalten nur durch Krystallisation aus Bzl. + Lg. u. dann aus A. Nadeln, F. 173,5°, ll. in Ä. u. Bzl., l. in Lg., wl. in A. (Amer. Chem. J. 25. 485—96. 20/6. Ohio State University. Chem. Lab.) FAHRENH.

G. **Massol**, *Über den acidimetrischen Wert der p-Sulfanilsäure.* Die molekulare Lösungswärme der p-Sulfanilsäure beträgt bei 20° —3,84 Cal., die Neutralisationswärme der festen S. durch NaOH (1 Mol. in 4 l) +5,23 Cal., der gel. S. +9,07 Cal. Die molekulare Lösungswärme des mit 2 Mol. W., krystallisierenden p-sulfanilsauren Natriums beträgt bei 12° —7,84 Cal., des wasserfreien Salzes bei 13° —1,64 Cal., woraus die Hydratationswärme desselben: $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot SO_3Na$ (fest) + H_2O (fest) = $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot SO_3Na \cdot H_2O$ (fest) zu +3,34 Cal. folgt. Aus diesen Werten läſst sich die Bildungswärme des festen Salzes wie folgt berechnen:

$$C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot SO_3H \text{ (fest)} + NaOH \text{ (fest)} = C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot SO_3Na \text{ (fest)} + H_2O \text{ (fest)} \quad \ldots\ldots \quad +18{,}08 \text{ Cal.}$$

Ein Vergleich der Neutralisationswärmen der p-Sulfanilsäure und der p-Amidobenzoësäure ergiebt, daſs in gelöstem Zustande die Acidität der p-Amidobenzoësäure gröſser ist, als die der p-Sulfanilsäure:

$$C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot CO_2H \text{ (gel.)} + NaOH \text{ (gel.)} \quad \ldots\ldots \quad +12{,}12 \text{ Cal.}$$
$$C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot SO_3H \text{ (gel.)} + NaOH \text{ (gel.)} \quad \ldots\ldots \quad +9{,}07 \text{ Cal.},$$

daſs aber in festem Zustande die p-Sulfanilsäure in der Acidität die p-Amidobenzoësäure übertrifft:

$$C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot SO_3H \text{ (fest)} + NaOH \text{ (fest)} = C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot SO_3Na \text{ (fest)} + H_2O \text{ (fest)} \quad \ldots\ldots \quad +18{,}08 \text{ Cal.}$$
$$C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot COOH \text{ (fest)} + NaOH \text{ (fest)} = C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot COONa \text{ (fest)} + H_2O \text{ (fest)} \quad \ldots\ldots \quad +16{,}18 \text{ Cal.}$$

(C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 1572—73. [24/6.*].) DÜSTERBEHN.

I. B. Tingle u. **L. O'Byrne**, *Einwirkung von Phenolen auf Oxalsäureäthylester.* Bei der Einw. von Phenol auf Oxalsäureäthylester haben I. B. u. A. TINGLE früher (Amer. Chem. J. **21**. 261; C. **99**. I. 984) ein Öl erhalten, welches mit $FeCl_3$ tiefrote Färbung gab, und dessen Konstitution wahrscheinlich durch die Formel $(CH_3)_2\cdot CH\cdot$

$$O\!<\!\begin{array}{l}CO\text{———}C:COH\cdot CO\cdot OC_2H_5\\ CH\cdot CH:\overset{|}{C}\cdot CH_3\end{array}$$

, dargestellt wird. Vff. haben nun diese Rk. auf andere Phenole und verwandte Verbb. ausgedehnt, indem sie dieselben in Lg.-Lsg. mit Oxalsäureäthylester u. Natriumdraht erhitzten bis zur Lsg. des Na, dann 20 Stdn. stehen liefsen, die Mischung in W. gossen, das Lg. entfernten und die wss. Lsg. erst so und dann nach Ansäuern mit H_2SO_4 ausätherten.

Bei Anwendung von Brenzkatechin, Carvakrol, Pikrinsäure, β-Naphtol, Salicylsäureäthylester, Chinon u. Guajakol wurden keine Resultate erhalten. Resorcin lieferte eine *Verbindung*, welche aus A. in gelben Krystallen sich ausschied, sich bei 257—258° zers. und mit $FeCl_3$ rote Färbung gab. Sie ist vielleicht identisch mit der von MICHAEL (J. pr. Chem. **35**. 510; C. **87**. 897) aus Resorcin, Oxalsäureester u. Na-Äthylat erhaltenen Verb. Bei Anwendung von Phloroglucin wurde eine Verb. vom F. über 240° und eine andere vom F. über 305° erhalten. Erstere gab keine, letztere eine rötliche Färbung mit A. und $FeCl_3$. Die letztere Verb. ist wahrscheinlich ein Oxydationsprod. des Phenols. Mit Hydrochinon wurde neben einer teerigen M. eine weifse Verb. erhalten, welche sich über 200° schwärzt, aber bis 300° nicht schm. Sie giebt keine Färbung mit $FeCl_3$ und ist wahrscheinlich durch Oxydation entstanden. Nur Anisol und Carvol reagierten mit Oxalsäureester in gewünschter Weise unter B. von Ölen, welche mit A. u. $FeCl_3$ tiefrote Färbungen gaben. Das aus Carvol erhaltene Öl liefert nach der Hydrolyse ein Öl, welches ein Ba- und Cu-Salz giebt, aber leicht verharzt. Das Harz zeigt starken Veilchengeruch. Die Unters. soll fortgesetzt u. ausgedehnt werden. (Amer. Chem. J. **25**. 496—501. 20/6. Chicago. LEWIS Institute.) FAHRENHORST.

R. Stoermer und **B. Kahlert**, *Entalkylierung von Phenoläthern mit alkoholischem Kali.* Die Angabe von BOUVEAULT (Bull. Soc. Chem. Paris [3] **19**. 75) dafs das alkoh. Kali auf *Anisol*, $C_6H_5\cdot OCH_3$, und *Phenetol*, $C_6H_5\cdot OC_2H_5$, ohne Einw. sei, die Äther mehrwertiger Phenole, z. B. das Veratrol, $C_6H_4(OCH_3)_2^{1,2}$, dagegen partiell verseife, trifft nicht völlig zu. Als die erstgenannten Phenoläther mit der doppelten Menge Kali und der vierfachen Menge A. 15 Stunden auf 180—200° erhitzt wurden, ergaben sich beim Phenetol 20%, beim Anisol 11,6% des angewandten Äthers an *Phenol*. — Die Rk. dürfte sich besonders für gegen SS. empfindliche Phenoläther eignen, denn sie lieferte aus dem *Anethol*, $CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OCH_3$, in ganz guter Ausbeute *Anol*, $CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$, (LADENBURG, LIEBIG's Ann. Suppl. **8**. 88). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1812. 22/6. [Mai.] Chem. Inst. d. Univ. Rostock.) STELZNER.

E. Brezina, *Über einige Derivate des Oxyhydrochinontriäthyläthers.* Aus dem durch die Rk. von THIELE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1247; C. **98**. II. 31) leicht zugänglich gemachten Oxyhydrochinontriacetat hat Vf. durch Einw. von Kali und Jodäthyl in noch nicht näher beschriebener Weise Oxyhydrochinontriäthyläther in gröfserer Menge und aus diesem eine Anzahl Derivate dargestellt.

Oxyhydrochinontriäthyläther, $C_6H_3(OC_2H_5)_3$, F. 33° (im zugeschmolzenen Röhrchen). Wird mit konz. H_2SO_4 in der Kälte rot, in der Hitze grün. Oxyhydrochinon scheint sowohl echte, wie Pseudoäther liefern zu können. — Durch Einw. mäfsig verd. HNO_3 auf den Äther entsteht leicht *Mononitrooxyhydrochinontriäthyläther*, $C_6H_2NO_2(OC_2H_5)_3$, F. (aus A.) 108—109°. Gelbe Nadeln. L. in Ä., Bzl., A. Das Prod. ist 1,2,4-Trioxy-5-nitrobenzol, da es bei der Oxydation mit $FeCl_3$-Lsg., nach vorangehender Reduktion mit Sn und HCl, 2,5-Diäthoxychinon (F. 186°) liefert.

Vers., höher nitrierte Verbb. darzustellen, führten zu keinem Resultate. — *Monobromoxyhydrochinontriäthyläther*, $C_6H_2Br(OC_2H_5)_3$, wird gebildet durch Einw. von Br auf die äth. Lsg. des Triäthyläthers, F. 51—52° (im zugeschmolzenen Röhrchen). Weifse, fettig schimmernde Krystalle. L. in A., Eg., Ä., Bzl. Färbt sich mit konz. H_2SO_4 rot. Wird durch 2-stündiges Kochen mit alkoh. KOH nicht verändert. Dieses Prod. ist auch von Wiesinger (Monatshefte f. Chemie **21**. 1019; C. **1901**. I. 314) erhalten worden. — Bei der Einw. von HNO_3 auf Monobromoxyhydrochinontriäthyläther entsteht kein Bromnitroderivat, sondern unter Substitution des Br der Mononitrotriäthyläther. — Verss., aus dem Bromprod. eine Triäthyloxyhydrochinoncarbonsäure darzustellen, ergaben kein positives Resultat. — Fügt man Br zu der heifsen essigs. Lsg. des Monobromderivats, so entsteht *Tribromoxyhydrochinontriäthyläther*, $C_6Br_3(OC_2H_5)_3$, F. (aus A.) 72—73°. L. in A., Eg. u. Ä. Spaltet mit alkoh. KOH kein Br ab. — Bei der Einw. von Br auf die heifse essigs. Lsg. des Mononitrooxyhydrochinontriäthyläthers wird unter Substitution der Nitrogruppe ebenfalls das Tribromderivat erhalten. Eine gleich leichte Substitution einer Nitogruppe durch Br findet nur bei der Pikrinsäure statt, und umgekehrt zeigt auch das Tribromphenol in seinem Verhalten gegen HNO_3 grofse Ähnlichkeit mit dem Bromhydrochinontriäthyläther. — Im Tribromoxyhydrochinontriäthyläther ist das Brom bedeutend schwerer abspaltbar, als im Monobromderivat. Nur rauchende HNO_3 wirkt auf dasselbe ein, wahrscheinlich unter B. eines Chinons. (Monatshefte f. Chemie **22**. 346—56. 31/5. [7/2.*] I. Univ.-Lab. Wien.) Alexander.

Arthur Weinschenk, *Über Kondensation von Barbitursäure mit aromatischen Aldehyden zu gefärbten Substanzen.* Während die Verbb., welche Conrad u. Reinbach (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1339; C. **1901**. I. 1294) aus Barbitursäure (I.) u. Benzaldehyd, sowie o-Nitro-, o-Amino- u. o-Oxybenzaldehyd dargestellt haben, farblos sind, bilden sich aus der gleichen S. und solchen aromatischen Aldehyden, welche in p-Stellung zum CHO-Rest eine salzbildende Gruppe enthalten, gelb bis orangerot gefärbte Kondensationsprodd. — *p-Oxybenzalbarbitursäure* (II.) liefs sich durch mehr-

I. $CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH-CO}{NH-CO}>CH_2$ II. $CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH-CO}{NH-CO}>C:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$

stündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen Barbitursäure und p-Oxybenzaldehyd in W. oder A. gewinnen; kanariengelbe, mkr. Prismen aus A., die bei 300° noch nicht schm.; swl.; in verd. Kalilauge mit intensiv gelber Farbe l.; beim Eindampfen scheidet sich das K-Salz als pulveriger, rotgelber Nd. ab. — *p-Dimethylaminobenzalbarbitursäure*, $C_4H_2O_3N_2:CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$, aus Barbitursäure und p-Dimethylaminobenzaldehyd durch zweistündiges Kochen in Alkohol dargestellt; orangerotes Krystallpulver; sintert bei 270°, schm. unter Zers. bei 282°; unl. in k. W.; wl. in A., Aceton; beim Erwärmen mit verd. Salzsäure entsteht das Chlorhydrat (orange, sternförmig gruppierte Nädelchen); durch Kochen mit konz. Salzsäure, sowie längere Einw. k. verd. Natronlauge wird die Verb. in ihre Komponenten gespalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1685—87. 22/6. [20/5.] Chem. Lab. d. physik. Vereins. Frankfurt a/M.) Stelzner.

C. Bülow u. H. Grotowsky, *Über das Phenylacetylacetophenon (Phenylacetylbenzoylmethan, Phenacylbenzylketon).* Das *Phenylacetylacetophenon*, $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$, wurde nach der von Claisen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2178; C. **87**. 1136) angegebenen Darstellungsweise für acidylierte Diketone aus Phenylessigsäureester, Acetophenon u. Natrium in äther. Lsg. gewonnen. Man läfst zu dem Zweck eine Mischung von 250 g Phenylessigsäureester, 120 g Acetophenon und 500 ccm Ä. mit 23 g Na einige Zeit stehen, erhitzt dann bis zur Lsg. des Na, säuert mit Essigsäure nach dem Erkalten an und fügt zur Lsg. konz. Kupferacetat-

lsg. Das sich ausscheidende Kupferdiketon zers. man mit verd. H_2SO_4 u. extrahiert das Diketon mit Ä. Das Phenylacetylacetophenon krystallisiert aus Ä. oder verd. A. in Prismen vom F. 54—56°, welche in den meisten organischen Lösungsmitteln ll., in Wasser unl. sind und in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine intensiv rote Färbung geben.

Das Diketon zeigt die typischen Rkk. dieser Körperklasse. Bei der Einw. von Hydroxylamin und substituierten Hydrazinen lassen sich Dioxime und Dihydrazone nicht gewinnen, während Monoxim und Monohydrazone sehr leicht entstehen, meist aber sofort in die entsprechenden Isoxazole u. Pyrazole übergehen. Es deutet dieses Verhalten darauf hin, dafs nach dem Eintritt der Oxim- oder Hydrazongruppe eine Bindungsverschiebung stattfindet unter B. von Zwischenprodd. folgender Konstitution:

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH){=}CH \cdot C(=N \cdot OH) \cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(=N \cdot OH) \cdot CH{=}C(OH) \cdot C_6H_5$, bezw.:

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH){=}CH \cdot C(=N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(=N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH{=}C(OH) \cdot C_6H_5$.

Welche von den beiden jedesmal möglichen Formen thatsächlich gebildet wird, konnte nicht entschieden werden. Diazoverbb. wirken auf Phenylacetylacetophenon leicht ein unter B. von Azokombinationen, welche bei Einw. von Hydroxylamin u. Hydrazinen in Azoisoxazole u. Azopyrazole übergehen. — Das *Kupferdiketon*, $C_{32}H_{26}O_4Cu$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot Cu \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, krystallisiert aus Chlf. oder Bzl. in graugrünlichen Nadeln vom F. 117° unter Zers. Es ist wl. in A. und Ä., unl. in W. und Lg. — *3(5)-Phenyl-5(3)-benzylisoxazol*, $C_{16}H_{13}ON$, entsteht beim Kochen von Phenylacetylacetophenon mit Hydroxylaminchlorhydrat und krystallisiert aus verd. A. in Prismen vom F. 92°, ll. in den meisten Lösungsmitteln, unl. in W. — *1,3(5)-Diphenyl-5(3)-benzylpyrazol*, $C_{16}H_{18}N_2$, wird entsprechend durch Einw. von Phenylhydrazin erhalten. Farblose Nadeln vom F. 76°, ll. in den meisten Solventien, unl. in W. — Kondensiert man Phenylacetylacetophenon mit Semicarbazid, so wird Carbaminsäure abgespalten, und man erhält anstatt des erwarteten Phenylbenzylpyrazolcarbonsäureamids *5(3)-Phenyl-3(5)-benzylpyrazol*, $C_{16}H_{14}N_2$. Die Verb. krystallisiert aus verd. A. in Nadeln vom F. 90,5—91°, ll. in A., Bzl., Chlf., unl. in W.

Konz. wss. Diazoniumchloridlsg. führt das Diketon über in *[Anilinazo]-phenylacetylacetophenon*, $C_{22}H_{18}O_2N_2$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(N{:}N \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$, gelbe Nadeln aus A. vom F. 119—120°, welche von konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe gelöst werden. Die Lsg. wird durch Reduktionsmittel, nicht aber durch Oxydationsmittel entfärbt. Behandelt man die Verb. in alkoh. Lsg. mit einem grofsen Überschufs von Phenylhydrazin auf dem Wasserbade, so entsteht *1,3(5)-Diphenyl-5(3)-benzyl-4-[anilinazo]-pyrazol*, $C_{28}H_{22}N_4$, nach der Gleichung:

$$C_{22}H_{18}O_2N_2 + H_3N_2 \cdot C_6H_5 = 2H_2O + C_{28}H_{22}N_4.$$

Die Erscheinung, dafs trotz der vorhandenen Möglichkeit nicht 2 Mol. Phenylhydrazin in Rk. treten, läfst darauf schliefsen, dafs das [Anilinazo]-phenylacetylacetophenon die Ketoenolform besitzt. Das Pyrazol krystallisiert aus A. oder Eg. in orangeroten Nadeln vom F. 150°, welche fast unzers. destillieren und ll. sind in den meisten Lösungsmitteln, unl. aber in Wasser.

Behandelt man eine Lsg. von Phenylacetylacetophenon in Chlf. mit Amylnitrit und alkoholischem HCl, so entsteht *Isonitrosophenylacetylacetophenon*, $C_{16}H_{13}O_3N$ =

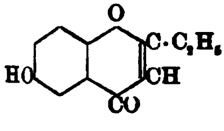
$C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot C_6H_5$, farblose Nadeln aus A., welche bei 131° unter Zers. schm. und ll. sind in A., Ä., Chlf., Eg., wl. in Lg., unl. in W. In NaOH u. H_2SO_4 löst es sich mit gelber Farbe. Beim Kochen mit Natronlauge, Säuren oder reinem A. zerfällt die Verb. in Blausäure, Benzoësäure und Phenylessigsäure, analog der von Claisen und Manasse (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2195; C. **87**. 1137) beobachteten Spaltung des Isonitrosoacetophenons durch Alkalien. Hydrazin oder Hydroxylamin wirken auf die Isonitrosoverb. ein unter B. von Hydrazoximen oder Dioximen. — *Isonitrosophenylacetylacetophenonmonosemicarbazon*, $C_{17}H_{16}O_3N_4$, entsteht beim Erhitzen des Isonitrosodiketons mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat und bildet aus A. farblose Krystalle vom Zersetzungspunkt 220°. Es ist unl. in W., Bzl., Lg., Chlf., wl. in Ä., sl. in Eg. und h. A. — *Isonitrosophenylacetylacetophenonmonoxim*, $C_{16}H_{14}O_3N_2$, bildet aus A. Prismen vom F. 167° unter Zers. Die Verb. färbt sich am Licht violett und ist unl. in W. und Lg., ll. in den meisten anderen Lösungsmitteln und in verd. NaOH.

Da das Isonitrosophenylacetylacetophenon zu betrachten ist als das Monoxim eines 1,2,3-Triketons, in dem das mittlere Sauerstoffatom durch den Hydroxylaminrest ersetzt ist, so sollte man durch Abspaltung von Hydroxylamin zum Benzylphenyltriketon gelangen können. Da das nicht der Fall ist, so darf man annehmen, daſs derartige Triketoverbb. sich sehr leicht weiter zers., wenn der einen oder den beiden der äuſseren Ketogruppen 1 und 3 ein aliphatischer Rest oder zwei unmittelbar benachbart sind. Diese Folgerung stimmt überein mit den von Pechmann und Neufville (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 3376; C. **91**. I. 75) beim Benzoylaceton und Acetylaceton erhaltenen Resultaten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1479—88. 8/6. [6/5.] Tübingen. Univ.-Lab.) Fahrenhorst.

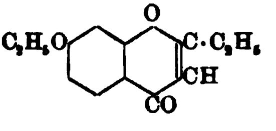
St. v. Kostanecki u. **J. Tambor**, *Synthesen in der Chromongruppe*. Wie Bloch u. v. Kostanecki (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 571; C. **1900**. I. 671), sowie Crivelli und v. Kostanecki (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2512; C. **1900**. II. 905) gezeigt haben, läſst sich der Essigsäureäthylester mit Resacetophenon-, bezw. Chinacetophenondiäthyläther in Ggw. von Na zu *β*-Diketonen paaren, welche durch Kochen mit HJ in Chromonderivate überführbar sind. Die Rk. wurde jetzt auf Homologe des Essigesters übertragen.

Mit **W. Orth**: Einw. des Propionsäureäthylesters auf Chinacetophenondiäthyläther. Es entsteht *2,5-Diäthoxypropionylacetophenon*, $(C_2H_5O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_2H_5$; Täfelchen aus verd. A.; F. 49°; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. rot. — Geht durch zweistündiges Erhitzen mit HJ in *2-Oxy-β-äthylchromon* (I.) über;

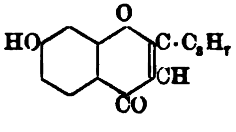
I.



II.



III.



Spieſse aus verd. A.; F. 165°; die Lsg. in konz. Schwefelsäure fluoresziert grünlichblau. — Acetylverb., $C_{13}H_{12}O_4$. Blättchen aus verd. A.; F. 92—93°. — Durch Erwärmen einer methylalkoh. Lsg. der Verbindung I. mit Jodmethyl und Kali ist das *2-Methoxy-β-äthylchromon*, $C_{12}H_{12}O_3$, leicht erhältlich; rhombische Täfelchen aus verd. A.; F. 87—88°; die farblose Lsg. in konz. Schwefelsäure fluoresziert grünlich blau. — *2-Äthoxy-β-äthylchromon*, $C_{13}H_{14}O_3$. Säulen aus Lg.; F. 65—66°; wird durch Kochen mit Na-Äthylat in *Chinacetophenonmonoäthyläther*, $(CH_3\cdot CO)^1(OH)^2(C_2H_5O)^5\cdot C_6H_3$, und Propionsäure gespalten.

Mit **L. Paul**: Einw. des Propionsäureäthylesters auf Resacetophenon-

diäthyläther. *2,4-Diäthoxypropionylacetophenon*, $(C_2H_5O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_2H_5$. Prismen aus verd. A.; F. 74—75°; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. rot. — Durch zweistündiges Kochen mit starker HJ liefert dieses β-Diketon, neben einem roten Farbstoff, ein Gemisch von viel *3-Äthoxy-β-äthylchromon* (II.) mit wenig 3-Oxy-β-äthylchromon. Ersteres krystallisiert aus verd. A. mit $1 H_2O$ in zu Büscheln gruppierten Nadeln, die leicht wasserfrei werden und bei 83—84° schm.; die farblose Lsg. in konz. Schwefelsäure fluoresziert violettstichig bläulich; durch Kochen mit Na-Äthylatlsg. entstehen *Resacetophenonmonoäthyläther*, $(CH_3\cdot CO)^1(OH)^2(OC_2H_5)^4C_6H_3$, u. Propionsäure; längeres Kochen mit konz. HJ ergiebt *3-Oxy-β-äthylchromon*, $HO\cdot C_9H_4O_2\cdot C_2H_5$ (kurze Prismen aus verd. A.; F. 186°). — Acetylverb., $C_{13}H_{12}O_4$. Säulen aus verd. A.; F. 67—68°.

Mit W. Winter: Einw. des Buttersäureäthylesters auf Resacetophenondiäthyläther. Die Rk. führt zum *2,4-Diäthoxybutyrylacetophenon*, $(C_2H_5O)_2\cdot C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_3H_7$. Dicke Nadeln aus verd. A.; F. 60—61°; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. rot; liefert durch zwei- bis dreistündiges Kochen mit konz. HJ *3-Oxy-β-propylchromon* (III.) und einen roten Farbstoff. Dicke Nadeln aus Bzl. oder A.; F. 148°; die farblosen Lsgg. in Natronlauge und konz. Schwefelsäure fluoreszieren blauviolett, bezw. bläulich. — Acetylverb., $C_{14}H_{14}O_4$. Blättchen aus verd. Alkohol, F. 64—65°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1693—98. 22/6. [20/5.] Univ.-Lab. Bern.)

STELZNER.

P. Petrenko-Kritschenko u. E. Eltschaninoff, *Zur Kenntnis der α-Diketone.* v. PECHMANN, der Entdecker der aliphatischen α-Diketone, hat bereits darauf hingewiesen, daß bei diesen Verbb. die Ketonrkk. weit stärker ausgebildet sind, als bei den Monoketonen; in ihrem Verhalten gegen fuchsinschweflige S. und Diazobenzolsulfosäure nähern sich die α-Diketone den Aldehyden. Auch mit salzsaurem Phenylhydrazin, mit welchem wohl die Aldehyde, nicht aber die Monoketone reagieren, liefern die α-Diketone leicht Kondensationsprodd.; so entstand z. B. aus *Diacetyl*, $CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$, bei Zimmertemperatur das *Monophenylhydrazon* vom F. 135° u. in der Wärme das *Diphenylhydrazon* vom F. 239°. — Die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Rk. vollzieht, ließ sich messen, indem äquimolekulare, $^1/_{100}$-normale, alkoh. Lsgg. von Keton und Phenylhydrazin 1 Stunde bei 15—17° stehen blieben u. dann das unveränderte Phenylhydrazin nach E. MEYER mit Jod bestimmt wurde. — Hierbei ergaben sich folgende Werte:

$CH_3\cdot CO\cdot CH_3$ (*Aceton*)	74,0%	verbrauchtes Phenylhydrazin,
$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (*Acetonylaceton*)	30,6%	
$CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$ (*Acetylpropionyl*)	82,9%	
$C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$ (*Benzil*)	18,4%	
$C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ [*Phenylbenzylketon* (*Desoxybenzoin*)]	8,8%	

aus welchen die erhöhte Reaktionsfähigkeit der α-Diketone hervorgeht. — Unter den aromatischen Diketonen wiesen diejenigen, bei welchen der $\cdot CO\cdot CO\cdot$-Komplex Bestandteil eines Ringes ist, dem Benzil gegenüber eine größere Geschwindigkeit der Umsetzung auf:

Benzophenon	18,0%	verbrauchtes Phenylhydrazin.
Acenaphtenchinon	46,3%	
Phenanthrenchinon	36,8%	
Methylisopropylphenanthrenchinon	31,3%	

(Wegen der geringeren Löslichkeit der Ketone wurden die Verss. hier in $^1/_{200}$-normaler Lösung ausgeführt.) Die Vff. schließen aus diesen Zahlen, die Hypothese KRAFFT's über die Identität der Konfiguration von Verbb. mit offener u. geschlossener Kette könne nicht zutreffend sein. — Für in gleichem Sinne entscheidend halten sie

die Beobachtung, daſs das Benzil, im Gegensatz zu den cyklischen *α*-Diketonen (Phenanthren-, Picen-, Chrysen- und Acenaphtenchinon), nicht mit Bisulfit reagiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1699—1702. 22/6. [20/5.] Univ. Odessa.) Stelzner.

P. Petrenko-Kritschenko u. **S. Lordkipanidze**, *Zur Kenntnis der cyklischen Ketone.* In analoger Weise, wie bei den *α*-Diketonen (vgl. das voranstehende Ref.), wurde auch bei den folgenden Ketonen die *Reaktionsgeschwindigkeit mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin* bestimmt, wobei folgende Geschwindigkeiten pro Stunde in Prozenten erhalten wurden:

	Phenylhydrazin	*Hydroxylamin*
$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ (*Aceton*)	70	82
$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (*Methyläthylketon*)	49,1	75
$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (*Methylpropylketon*)	42	72,4
$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (*Methylbutylketon*)	42	70
$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (*Methylhexylketon*)	39	70
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (*Diäthylketon*)	34	69

Aus dieser Tabelle ist erkennbar, daſs, analog den Beobachtungen Menschutkin's bei der Esterbildung der AA., die Geschwindigkeit der Rk. um so stärker verringert wird, je näher sich die Gruppen der gegebenen Funktion (hier dem Carbonyl) befinden. — Geht man von der Ansicht aus, daſs die Atome in den Molekülen der aliphatischen Verbb. frei rotieren, während sie in den cyklischen Verbb. fixiert sind, so kommt man zu dem Schluſs, daſs in gewissen, keine Seitenketten enthaltenden, cyklischen Verbb. die Reaktionsfähigkeit eine erhöhte sein muſs. In der That erreichen das Keto- und 1,4-Diketohexamethylen fast die Reaktionsgeschwindigkeit des Acetons, während andererseits zwischen dem 1,4-Diketohexamethylen und dem analogen Diketon der aliphatischen Reihe ein erheblicher Unterschied besteht:

	Phenylhydrazin	*Hydroxylamin*
$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ (*Aceton*)	70	82
$CH_2 \cdot CO \cdot CH_2$ $\vert \qquad \vert$ $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$ (*Ketohexamethylen*)	58	86
$CH_2 \cdot CO \cdot CH_2$ $\vert \qquad \vert$ $CH_2 \cdot CO \cdot CH_2$ (*1,4-Diketohexamethylen*)	63	88
$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (*2,5-Hexandion*)	22	60

Bei Verss. mit *Hydrazin* war eine annähernd genaue Methode zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit nicht aufzufinden; die Titration der unverbrauchten Base mit S. ergab wegen der Empfindlichkeit der Ketazine nur unter gewissen Bedingungen vergleichbare Resultate. Doch sprachen auch die hier erhaltenen Zahlen für die erhöhte Reaktionsfähigkeit der sechsgliederigen Ringe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1702—5. 24/6. [22/5.] Univ. Odessa.) Stelzner.

H. Pauly, *Über Bromderivate des Diäthylketons.* Läſst man in eine auf 80° erwärmte Mischung des Ketons (20 g) mit W. (60 ccm) Brom eintropfen, so bildet sich, je nach der Menge des angewandten Halogens, das *α*-Monobrom- oder symm. *α,α'*-Dibromderivat. — *α-Monobromdiäthylketon*, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Stechend

riechende Fl., Kp_{751}. 157—158°, D^{15}. 1,37; giebt keine Bisulfitverb. — *symm. α,α'-Dibromdiäthylketon*, $CO(CHBr \cdot CH_3)_2$. Sehr stechend riechendes Öl; Kp_{12}. 80—81°, Kp_{752}. 193—195°; verbindet sich nicht mit Bisulfit; reduziert FEHLING'sche Lsg.; löst sich, wie das symm. Dichloraceton, in Barytwasser unter B. einer FEHLING'sche Lsg. reduzierenden Substanz, die mit Phenylhydrazinacetat eine harzige Fällung giebt und vermutlich ein Dioxydiäthylketon ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1771. 22/6. [30/5.] Chem. Inst. Bonn.) STELZNER.

H. Korten u. **R. Scholl**, *Über ω-Halogenacetophenonoxime.* Die früher geltend gewesene Anschauung, daſs α-Halogenketone durch Hydroxylamin ohne nachweisbare Zwischenprodd. in Glyoxime verwandelt würden, entsprechend der Gleichung: $R \cdot CO \cdot CHClR' + 2NH_2 \cdot OH = R \cdot C(:NOH) \cdot C(:NOH) \cdot R' + H_2O + HCl + H_2$ ist durch SCHOLL und MATHAIOPOULOS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1550) für die Verbb. der Fettreihe widerlegt worden, indem sie zeigten, daſs unter geeigneten Bedingungen die α-Halogenketoxime, $R \cdot C(:NOH) \cdot CHClR'$, in glatter Rk. erhalten werden. Die Vff. haben nun gefunden, daſs auch in der aromatischen Reihe diese primären Einwirkungsprodd. gefaſst werden können, wenn die Oximierung in mineralsaurer Lsg. und bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt wird. Die aus ω-Halogenacetophenon entstehenden α-Halogenketoxime sind gut krystallisierende Körper; die Verbb. gehören der Synphenylreihe an. Beim Oximieren in alkal. Lsg. lassen sich neben den Glyoximen in geringer Menge auch die Antiphenylketoxime erhalten. Das aliphatisch gebundene Halogen ist sehr reaktionsfähig gegen Alkalien u. Ammoniak. Durch letzteres werden tertiäre Amine gebildet, welche bei der Einw. von alkoh. Salzsäure unter teilweiser Entoximierung und darauffolgender Wasserabspaltung in Paraoxazinderivate überzugehen scheinen.

Synphenylchlormethylketoxim, $CH_2Cl \cdot C(:NOH) \cdot C_6H_5$. B. Aus ω-Chloracetophenon (1 Mol.) u. salzsaurem Hydroxylamin (3 Mol.) in methylalkoh.-wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur. F. 88,5—89°; liefert bei der Umlagerung nach BECKMANN Chloracetanilid. — *Carbanilidosynphenylchlormethylketoxim*, $C_6H_5 \cdot C(CH_2Cl):NO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Aus dem Oxim und Phenylisocyanat in Benzollsg. Nadeln, F. 118—120°. — *Acetylsynphenylchlormethylketoxim*, $C_6H_5 \cdot C(CH_2Cl):NO \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln, F. 67—68°. — *Trioximidotriphenacylamin*, $[C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot CH_2]_3N$. B. Beim Zufügen von konz. wss. Ammoniak zur alkoh. Lsg. des Oxims, F. 222° (Zers.). Ll. in Natronlauge; l. in Eg. und Nitrobenzol, sonst wl. Bei der Einw. h. konz. Salzsäure auf das Amin entstehen nebeneinander ein *farbloses Salz*, $C_{24}H_{22}O_3N_2 \cdot 2HCl \cdot H_2O$ (Blättchen, F. 242°; die zugehörige Base bildet gelbliche Nadeln vom F. 92°), und ein *gelbes Salz*, $C_{24}H_{20}O_2N_2 \cdot HCl$ (F. 208°; die zugehörige Base bildet gelbrote Krystalle vom F. 191° und zeigt in alkoh. Lsg. gelbrote Fluorescenz).

Synphenylbrommethylketoxim, $CH_2Br \cdot C(:NOH) \cdot C_6H_5$. Würfelförmige Krystalle, F. 89,5. Leicht l., auſser in Lg. — *Carbanilidosynphenylbrommethylketoxim*, $C_6H_5 \cdot C(CH_2Br):NO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 120—121°. — *Acetylsynphenylbrommethylketoxim*, $C_6H_5 \cdot C(CH_2Br):NO \cdot CO \cdot CH_3$, F. 74—75°. — *Antiphenylbrommethylketoxim*, $C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot CH_2Br$. Nadeln, F. 96,5—97°; schwerer l. als die Synverb.

m-Nitro-ω-bromacetophenon, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Br$. B. Aus m-Nitroacetophenon durch Bromieren in Eg.-Lsg. — *Syn-m-nitrophenylbrommethylketoxim*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NOH) \cdot CH_2Br$. Gelbliche Nadeln, F. 126,5—127°. — *Carbanilido-m-nitro-ω-bromacetophenonoxim*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_2Br):NO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Gelbliche Nadeln, F. 145—146°. — *Acetyl-m-nitro-ω-bromacetophenonoxim*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_2Br):NO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Gelbliche Nadeln, F. 64—65°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1901—10. 22/6. [10/6.] Karlsruhe. Techn. Hochschule.) PRAGER.

A. F. Holleman, *Studien über die gleichzeitige Bildung isomerer Substitutionsprodukte des Benzols.* V. Mitt. **A. F. Holleman** u. **B. R. De Bruyn**, *Nitrierung der o- und m-Chlor- und Brombenzoësäuren.* Während in den früheren Mitteilungen hauptsächlich die orientierende Wirkung eines Substituenten auf die Eintrittstelle eines zweiten studiert wurde (vergl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 267; **19**. 79. 188. 364; C. **99**. II. 251; **1900**. II. 43. 847; **1901**. I. 776) hat Vf. das in der vorletzten Mitteilung begonnene Studium des gemeinsamen Einflusses zweier Substituenten an den *o- und m-Chlor- und Brombenzoësäuren* fortgesetzt. Bei jeder dieser SS. wurde die B. zweier Nitroprodd. nachgewiesen und ihr Mengenverhältnis festgestellt.

I. Darst. und Reinigung der SS. a. *o-Chlorbenzoësäure* liefert mit 4 Tln. Salpetersäure (D. 1,52) ein Gemisch zweier Nitrochlorbenzoësäuren (vgl. Montagne, Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**. 54; C. **1900**. II. 258). Trennung durch die Kaliumsalze, deren wss. Lsg. beim Eindunsten zuerst lange Nadeln des Salzes der *1, 2, 5-Chlornitrobenzoësäure* ($CO_2H : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 5$), kleine Krystalle, F. 161°, abscheidet; die letzten Mutterlaugen geben blumenkohlartige Gebilde des Salzes der zweiten S.: *2-Chlor-3-nitrobenzoësäure*, $C_7H_4O_4NCl = C_6H_3(CO_2H)^1(Cl)^2(NO_2)^3$. F. 185°. In k. W. wl., in A. zl., 1 g S. l. sich bei 25° in 8 ccm A. von 70°/₀. Liefert mit alkoh. Ammoniak bei 140—160° *2-Amido-3-nitrobenzoësäure*, F. 204°. $K \cdot C_7H_3O_4NCl$; wenig glänzende, verästelte Krystalle.

b. *o-Brombenzoësäure*, $C_7H_5O_2Br$. Darst. Anthranilsäure wird in Bromwasserstoffsäure gelöst, mit einer Lsg. von Kupferbromür versetzt und zu dem h. Gemisch unter Rühren Natriumnitrit getropft. Ausbeute 142°/₀ der Anthranilsäure. Farblose Krystalle aus W., F. 149°. Die Nitrierung lieferte als Hauptprod. die *2-Brom-5-nitrobenzoësäure* (F. 180°) und daneben *2-Brom-3-nitrobenzoësäure*, $C_7H_4O_4NBr$. Trennung durch das ll. Kaliumsalz. Krystalle aus verd. A. F. 191°. Ist von Rhalis (Liebig's Ann. **198**. 109) für unverändertes Ausgangsmaterial gehalten worden.

c. *m-Chlorbenzoësäure* (vergl. Montagne a. a. O.) wird nitriert, die Lsg. in W. von 50° gegossen und rasch abgekühlt; das Nebenprod. fällt z. Tl. aus. Die Mutterlauge hinterläfst beim Eindampfen ein Säuregemisch, das in wenig Ä. gelöst und fraktioniert verdunstet wird; das Nebenprod. scheidet sich zuerst ab, dann die 3-Chlor-6-nitrobenzoësäure, die durch Aufnehmen in h. Bzl. gereinigt wird. *3-Chlor-2-nitrobenzoësäure*, $C_7H_4O_4NCl$. Schöne Krystalle aus verd. A., F. 235°, in h. Bzl. unl., in Ä. zwl. — *3-Chlor-6-nitrobenzoësäure*, $C_7H_4O_4NCl$. F. 139°. In h. Bzl. ll., krystallisiert daraus in glänzenden, schönen Krystallen, die unter Benzolverlust verwittern. In h. W., A., Aceton, Eg. l. $K \cdot C_7H_3O_4NCl + C_7H_4O_4NCl$. B. Aus dem neutralen Kaliumsalz durch verd. Salzsäure gefällt.

d. *m-Brombenzoësäure*, $C_7H_5O_2Br$. Darst. m-Amidobenzoësäure wird in verd. Bromwasserstoffsäure gelöst, mit einer Lsg. von Kupferbromür versetzt und zu dem sd. Gemisch Natriumnitritlsg. gegeben. Ausbeute 100°/₀ der Amidosäure. Farblose Krystalle. F. 155°. Destillierbar. Liefert bei der Nitrierung *3-Brom-6-nitrobenzoësäure*, F. 140°, als Hauptprod. und *3-Brom-2-nitrobenzoësäure*, F. 250°, als Nebenprod. Trennung durch die geringe Löslichkeit des Nebenprod. in A. von 65°/₀ und des Natriumsalzes des Hauptprod. in W. *3-Brom-6-nitrobenzoësäure*, $C_7H_4O_4NBr$. Krystalle aus A. oder W. F. 140°. Dicke, glänzende Rechtecke aus Benzol, $7\,C_7H_4O_4NBr + 2\,C_6H_6$; werden bei 90° trübe. Krystalle aus Toluol, $9\,C_7H_4O_4NBr + C_7H_8$.

II. Quantitative Bestimmung der Isomeren. Zum Nachweis des Verhältnisses der beiden Isomeren mufste nicht nur die durch W. niedergeschlagene M., sondern auch der Inhalt der Mutterlauge berücksichtigt werden. Diese kann man bei den m-Halogensäuren direkt auf dem sd. Wasserbad eindampfen, während bei den o-Halogensäuren auf dem nicht sd. Wasserbad im Vakuum eingeengt werden mufs, sonst entsteht Oxalsäure. Die Nitrierung erfolgt mit chem. reiner Salpetersäure schon bei —30° in sehr kurzer Zeit vollkommen quantitativ. Die Analyse der Säure-

gemische durch Bestimmung der D. ihrer Benzollsgg. war wegen zu geringer Löslichkeit in diesem Mittel nicht ausführbar; auch war kein anderes für diese Methode passendes Mittel oder Gemisch aufzufinden. Vf. bestimmte daher den Erstarrungspunkt und den eutektischen Punkt der verflüssigten Gemische und verglich damit dieselben Größen an Gemengen bekannter Zusammensetzung.

III. **Besprechung der Resultate.** Man bekommt bei der Nitrierung:

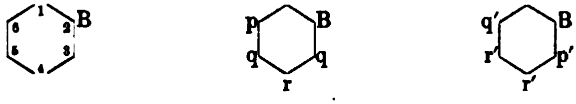
Aus:	Bei —30°	Bei 0°	Bei —30°	Bei 0°
	Prozente des Nebenprod.		Auf 100 Hauptprod. Teile Nebenprod.	
o-Chlorbenzoësäure . . .	14	16	16,3	19,1
o-Brombenzoësäure . . .	17,1	19,7	20,6	24,4
m-Chlorbenzoësäure . . .	8,3	8,7	9,1	9,5
m-Brombenzoësäure . . .	11,8	11,4	13,4	12,9
			o- auf 100 Tle. p-Verb.	
Chlorbenzol			36,4	42,0
Brombenzol			52,7	60,5

In der m-Reihe ist der Einfluß der Temperatur verschwindend, in der o-Reihe beträchtlich, und die Menge des Nebenprod. steigt proportional der Temperatur. Durchweg ist bei den Bromverbb. die Quantität des Nebenprod. größer als bei den Chlorverbb.; es findet sich bei den o-Halogensäuren dasselbe merkwürdige Verhältnis, wie bei der Nitrierung des Chlor- und Brombenzols. Die Mengen der Nebenprodd. verhalten sich zu einander wie die Molekulargewichte:

$$\frac{C_7H_6O_2Cl}{C_7H_6O_2Br} = \frac{156,5}{201} = 0,778 \text{ und } \frac{16,3}{20,6} = 0,789.$$

Bei den m-Säuren tritt dagegen, gerade wie bei der Nitrierung des Nitrobenzoles und der Benzoësäure, diese Proportionalität nicht zu Tage. — Der Einfluß der Stellung der Halogene tritt darin zu Tage, daß bei der Nitrierung der m-SS. das Nebenprod. in verhältnismäßig geringer Menge entsteht, und diese Menge auch mit steigender Temperatur nicht zunimmt. Die Nitrogruppe muß hier nämlich zwischen Carboxyl und Halogen treten, ein Platz, dessen Besetzung bekanntlich sterische Hindernisse entgegen stehen.

IV. **Über die Regeln der Substitution im Benzolkern.** Entgegen der bisher herrschenden Ansicht, daß von den beiden Substituenten A und B eines Benzolderivats C_6H_4AB ausschließlich oder vorwiegend der eine auf einen dritten Substituenten orientierend wirkt, kann man deutlich den gleichzeitigen Einfluß von A und B erkennen; ferner kommt aber auch die relative Stellung von A und B zu einander in Betracht. Man stellt das Verhältnis der sich bildenden Isomeren einer Verb. C_6H_3ABC mit großer Sicherheit dadurch fest, daß man die prozentualen Verhältnisse der sich durch den Eintritt von C in eine Verb. C_6H_5A bildenden Isomeren mit denen bei der Substitution von C in C_6H_5B multipliziert:



Ist das Verhältnis bei der Verb. C_6H_5A:

p Ortho : q Meta : r Para

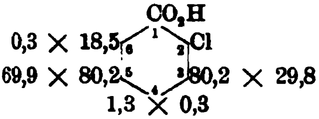
und bei C_6H_5B:

p_1 Ortho : q_1 Meta : r_1 Para,

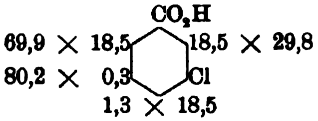
so wird z. B. die Tendenz zum Eintritt von C in die Stellung 3 durch das Produkt q p_1 ausgedrückt. Die neue Gruppe nimmt stets den Platz ein, für welchen dieses Produkt den gröfsten Wert hat.

1. *Nitrierung der o-Chlorbenzoësäure*, (I.) Aus Benzoësäure entstehen bei der Nitrierung die o-, m- und p-S. im Verhältnis 18,5 : 80,2 : 1,3. Aus Chlorbenzol bilden sich o-, p- und m-Verb. im Verhältnis 29,8 : 69,9 : 8,3. Das gröfste Produkt ergiebt sich für die Stellung 5, das zweitgröfste für 3; man erhält daher als Hauptprodukt die *1,2,5-Chlornitrobenzoësäure* und als Nebenprod. die *1,2,3-S.* Ebenso ist es bei der *o-Brombenzoësäure*. — 2. Bei der Nitrierung der *m-Chlorbenzoësäure* (II.) deuten die gröfsten Produkte auf die Stellungen 6 und 2; demgemäfs erhält man als Hauptprod. die *1,3,6-S.* und als Nebenprod. die *1,3,2-S.* Ebenso bei *m-Brombenzoësäure*. — 3. Nitrierung der *p-Chlorbenzoësäure* (III.) Den Produkten nach mufs die Neigung

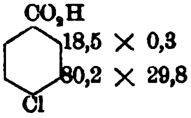
I.



II.

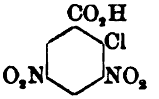


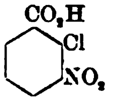
III.

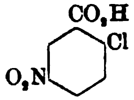


zur Besetzung der Stellung 2 verschwindend gering sein. Dementsprechend ist die *1,4,3-Chlornitrobenzoësäure* das einzige bisher aufgefundene Prod. Vf. führt diese Betrachtungsweise an den bekannten Ergebnissen der Nitrierung der *m-Nitrobenzoësäure* (einziges Prod. ist die s-Dinitrobenzoësäure), der *p-Nitrobenzoësäure* (Hauptprod. ist die 1,2,4-Dinitrosäure, Nebenprod. die 1,3,4-Dinitrobenzoësäure), der *Toluylsäuren* (vgl. van Scherpenzeel, s. zweitfolg. Ref.) des *o- und p-Nitrophenols* durch. Die mit *m-Nitrophenol* gewonnenen Resultate stimmen dagegen nicht mit der Theorie u. werden vom Vf. nachgeprüft. Andererseits sind die Ergebnisse der Nitrierung der *m-Nitrochlorbenzoësäure* und der *p-Nitrochlorbenzoësäure*, sowie die der *Bromierung* des *Toluols* und *m-Xylols* in Einklang mit der Regel des Vf. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**. 206—34. [März] Groningen. Univ.-Lab.) Rassow.

A. F. Holleman, *Über die Struktur der o-Chlordinitrobenzoësäure von Kalle & Comp.* Die Struktur der *o-Chlordinitrobenzoësäure* (C. **1900**. I. 742), $C_7H_3O_6N_2Cl$ = I, wird dadurch erwiesen, dafs Vf. sie aus den beiden o-Chlornitrobenzoësäuren (II u. III)

I. 

II. 

III. 

durch Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure unter Erwärmung bis 170° gewonnen hat. Schöne, farblose, glänzende Nadeln aus verd. Essigsäure. F. 196°. Der von Hübner dargestellten Chlordinitrobenzoësäure (Liebig's Ann. **222**. 201), F. 238°, kann demnach die Struktur $CO_2H : Cl : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 3 : 5$ nicht zukommen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**. 235—36. [März] Groningen. Univ.-Lab.) Rassow.

L. van Scherpenzeel, *Einwirkung chemisch reiner Salpetersäure auf die drei Toluylsäuren und einige ihrer Derivate.* Vf. giebt einen Überblick über die verschiedenen Rkk., die zwischen Salpetersäure und Carbonsäuren, Sulfonsäuren, Amiden u. s. w. verlaufen. Wenn in den Carboxylgruppen an Stelle des Hydroxyls Oxalkyl, Amin oder Alkylamin tritt, so ist der Einflufs auf die Rk. mit Salpetersäure nur dann beträchtlich, wenn dieser Substituent Stickstoff enthält und daher selber mit der Sal-

petersäure in Rk. tritt. Die verschiedenen Möglichkeiten hat FRANCHIMONT (Rec. trav. chim. Pays-Bas 6. 140; 15. 61) entwickelt. Vf. hat den Einfluſs untersucht, den der Eintritt eines Alkyls in das Phenyl auf die Nitrierung der Benzoësäure und ihrer Derivate ausübt. Dieser Einfluſs konnte sowohl orientierend sein als auch die Rk. beschleunigen oder hemmen. Damit räumliche Hinderungen möglichst ausgeschlossen würden (vgl. die Arbeiten von V. MEYER und von SCHOLZ), wurde das kleinste Alkyl, das Methyl, gewählt und die Rkk. zwischen chemisch reiner Salpetersäure und den drei *Toluylsäuren*, ihren Estern, Amiden und Alkylamiden studiert.

Experimentelles. Am einfachsten reagieren p-Toluylsäure u. ihre Derivate; es entsteht immer nur ein Mononitroderivat; die beiden anderen SS. geben je zwei Mononitroverbb., die getrennt wurden. Die Nitrierung fand einerseits bei 0° und in möglichst kurzer Zeit, andererseits bei gewöhnlicher Temperatur statt. Das bei dieser Rk. entwickelte Gas wurde gemessen und als N_2O bestimmt.

I. *p-Toluylsäure.* A. *Darstellung der p-Toluylsäure und ihrer Derivate. p-Tolunitril.* Darst. Aus diazotiertem p-Toluidin durch Eingieſsen in Cuprocyankaliumlsg. bei 90—95°. Dicke, durchscheinende Prismen, F. 29,5°. Kp_{11}. 90,5—91°. Nebenher entsteht *p-Chlortoluol*, F. 7,5°; Kp_{25}. 44°. — *p-Toluylsäure.* Darst. Aus dem Nitril durch ein Gemisch von 6 Tln. H_2SO_4 u. 2 Tln. W. Krystalle aus verd. A., F. 179°. — *p-Toluylsäuremethylester.* Groſse Krystalle aus PAe., F. 34°. — *p-Toluylsäurechlorid.* Darst. durch PCl_5, ohne Lösungsmittel. Erstarrendes Öl, F. —2° bis 1,5°, Kp_{10}. 95—95,5°. — *p-Toluylsäureanhydrid*, $C_{16}H_{14}O_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2O$. B. Nebenprod. der Darst. des Säurechlorids; hinterbleibt bei der Rektifikation desselben im Destillationskolben. Farblose Nadeln aus A., F. 95°. Ist gegen sd. W. sehr beständig. — *p-Toluylsäureamid.* Darst. aus dem Methylester durch Ammoniak bei 120°, F. 159,5°. In h. W., A., Chlf. ll., in Ä. und PAe weniger l. — *p-Toluylsäuremonomethylamid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. Darst. Aus dem Säurechlorid durch wss. Methylamin und Kalilauge. Dicke, farblose Nadeln, F. 145—145,5°. — *p-Toluylsäuredimethylamid*, $C_{10}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. Darst. wie beim Monomethylamid. Groſse, durchscheinende Krystalle aus verdunstendem A., F. 41°, Kp_{19}. 156°. In W., A., Ä., Bzl. u. Chlf. sll.

B. *Die Nitrierung* bei 0° ergab nur eine S., die *2-Nitro-p-toluylsäure*, $C_6H_3 \cdot (CH_3)^1(NO_2)^2 \cdot C^4O_2H$. B. Durch 5 Tle. absolute Salpetersäure. F. 188,5—189°. — *2-Nitro-p-toluylsäuremethylester*, $C_9H_9O_4N = C^1H_3 \cdot C_6H_3(N^2O_2) \cdot C^4O_2H$. Gelbliche Nadeln aus Holzgeist, F. 49°. — *2-Nitro-p-toluylsäureamid.* Krystalle aus W., F. 166 bis 166,5°. In Bzl. wl. *2-Nitro-p-toluylsäuremonomethylamid*, $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$, F. 149°. In A., Bzl., h. W. ll., in Chlf. u. Ä. wl., in PAe. fast unl. — *2-Nitro-p-toluylsäuredimethylamid* fällt gewöhnlich als Öl, wurde nur einmal in Krystallen, F. 49°, erhalten. — Durch Nitrierung bei 20—25° erhält man *2,6-Dinitro-p-toluylsäure*, $C_8H_6O_6N_2 = C_6H_2(CH_3)^1(NO_2)_2^{2,6}C^4O_2H$. Kleine, gelbe Platten, F. 158,5°. p-Toluylsäuremethylester lieferte bei dieser Temperatur nur den Mononitroester, ebenso entstand aus dem Dimethylamid nur langsam die Mononitroverb. Das Amid und Methylamid wurden stürmisch zers. unter Abspaltung von N_2O und B. von Mono- u. Dinitro-p-toluylsäure.

II. *m-Toluylsäure.* Darst. Aus m-Tolunitril (D^{15}. 0,976, F. —23,5 bis —23°, Kp_{773}. 209,5—210°) durch Verseifung. Aus m-Xylol durch verd. Salpetersäure und Reinigung der S. durch Fraktionierung ihres *Äthylesters* (D^{15}. 1,034; Kp_{10}. 103—105°; Kp. 229—235°). Krystalle aus W., F. 110°. — *6-Nitro-m-toluylsäureäthylester*, $C_{10}H_{11}O_4N$. B. Als Nebenprod. bei der Oxydation des m-Xylols durch sd. verd. Salpetersäure aus zuerst gebildetem 4-Nitro-m-xylol. Krystalle aus Lg., F. 53,5°, Kp_9. 150—156°. — *m-Toluylsäurechlorid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. Erstarrt bei starker Abkühlung, F. —23°, Kp_{773}. 219—220°. — *m-Toluylsäuremethylester*, $C^1H_3 \cdot C_6H_4 \cdot C^3O_2 \cdot CH_3$. D^{15}. 1,066, Kp_{763}. 220,5—221°. — *m-Toluylsäureamid*, C_8H_9ON. Farblose, glänzende Krystalle

aus W., F. 93—94°. — *m-Toluylsäuremethylamid*, $C_9H_{11}ON$, F. 44,5—45°. In W., A., Ä., Bzl., Chlf. ll., in PAe. wl. — *m-Toluylsäuredimethylamid*, $C_{10}H_{13}ON$. Farblose Fl., die bei —80° nicht erstarrt. D[15]. 1,043, Kp_{12}. 148°. — *4-Nitro-m-toluylsäurechlorid*, $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot COCl$. Krystalle aus CS_2. In A., Chlf., Bzl. ll.; in PAe. unl. — *4-Nitro-m-toluylsäuremethylester*, $C_9H_9O_4N$. B. Aus dem Chlorid. Fast farblose Krystalle aus Holzgeist, F. 72,5°. — *4-Nitro-m-toluylsäureamid*, $C_8H_8O_3N_2$. Harte, glänzende Nadeln aus W., F. 191°. — *4-Nitro-m-toluylsäuremethylamid*, $C_9H_{10}O_3N_2$. Farblose, glänzende Platten aus W., F. 135—136°. In Ä. wl. — *4-Nitro-m-toluylsäuredimethylamid*, $C_{10}H_{12}O_3N_2$. Dicke, farblose Krystalle aus verdunstendem A., F. 88,5°. In A., Ä. u. W. ll. Färbt sich im Licht rot. — *2-Nitro-m-toluylsäureamid*, $C_8H_8O_3N_2$. Krystalle aus W., F. 135—136°.

Die Nitrierung der m-Toluylsäure (vgl. JAKOBSEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 14. 2353) lieferte auf 2 Tle. die *4-Nitrosäure*, F. 223°, 1 Tl. der *2-Nitrosäure*, F. 184 bis 185°; in den Mutterlaugen waren Spuren einer S. vom F. 132°, wahrscheinlich ein konstant schm. Gemenge zweier Mononitrosäuren. Aus dem Methylester erhält man ein teilweise öliges Gemisch des *4-Nitro-* u. *2-Nitrosäureesters*; analog verhält sich das Amid, bei dem Methylamid liefs sich die Ggw. des 2-Nitrosäurederivats kaum, beim Dimethylamid garnicht nachweisen. Die Nitrierung der m-Toluylsäure geht dagegen bei Zimmertemperatur leicht weiter, man erhält *2-4-Dinitro-m-toluylsäure*, $C_8H_6O_6N_2 = C_6H_2(CH_3)^1(NO_2)_2^{2,4}C^3O_2H$. Feine, schwachgelbliche Nadeln aus verd. A., F. 173°. Färbt sich mit Kalilauge tiefviolett. — Dieselbe Dinitrosäure erhält man aus 2- u. aus 4-Nitro-m-toluylsäure, ferner aus den Amiden u. Monomethylamiden dieser SS. unter Entw. von N_2O. Dagegen geht die Nitrierung des Dimethylamids immer nur bis zum Mononitro-m-toluylsäuredimethylamid. — *2,4-Dinitro-m-toluylsäuremethylester*, $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus m-Toluylsäureester bei Zimmertemperatur. Krystalle aus Holzgeist, F. 104—105°.

III. *o-Toluylsäure. o-Tolunitril*, $C_6H_4(CN) \cdot CH_3$. Farblose Fl. D[15]. 0,992. F. —13 bis —14°. Kp_{15}. 90°. — *o-Toluylsäure*, F. 102,5—103°. Mit Wasserdampf destillierbar. Bei der Darst. aus o-Xylol erhält man nebenher hochsiedende Nitroprodd. — *o-Toluylsäurechlorid*, $C_6H_4(CO \cdot Cl) \cdot CH_3$. B. Glatt aus der S. und PCl_5 ohne Lösungsmittel. Farblose Fl. Kp_{769}. 212°. — *o-Toluylsäuremethylester*. D.[15] 1,073. F. —54 bis —51°. Kp_{760}. 213°. — *o-Toluylsäureamid*. Farblose, glänzende, platte Nadeln aus W. F. 138°. — *o-Toluylsäuremonomethylamid*, $C_9H_{11}ON$. Farblose Nadeln aus W. F. 75°. — *o-Toluylsäuredimethylamid*, $C_{10}H_{13}ON$. Farblose Fl. D[25]. 1,033. Kp_{18}. 147°. Erstarrt auch bei 80° nicht. *4-Nitro-o-toluylsäurechlorid*, $C_6H_3(CH_3)^1(NO_2)^4 \cdot C^2O_2H$. Farblose Nadeln aus Chlf. F. 59—60°. Gegen W. ziemlich beständig. — *4-Nitro-o-toluylsäuremethylester*, $C_9H_9O_4N$. Oblonge Prismen aus Holzgeist. F. 69°. — *4-Nitro-o-toluylsäureamid*. Fast farblose Nadeln. F. 173—174°. — *4-Nitro-o-toluylsäuremethylamid*, $C_9H_{10}O_3N_2$. Sehr feine, farblose Nadeln aus verd. A. F. 160°. In A. und Ä. ll., in W. zl. — *4-Nitro-o-toluylsäuredimethylamid*, $C_{10}H_{12}O_3N_2$. Krystalle aus A. und Ä. F. 105—106°. Auch in W. zl. — *6-Nitro-o-toluylsäurechlorid*. Krystalle aus Chlf. F. 68—68,5°. — *6-Nitro-o-toluylsäuremethylester*, $C_9H_9O_4N_2 = C_6H_3(CH_3)^1(NO_2)^6 \cdot C^2O_2 \cdot CH_3$. Schwach gelbe Nadeln aus Holzgeist. F. 66°. — *6-Nitro-o-toluylsäureamid*, $C_8H_8O_3N_2$. Farblose, wollige Nadeln aus W. F. 163°. — *6-Nitro-o-toluylsäuremethylamid*, $C_9H_{10}O_3N_2$. Farblose Nadeln aus W. F. 131—132°. — *6-Nitro-o-toluylsäuredimethylamid*, $C_{10}H_{12}O_3N_2$. Schwach gelbliche, dicke Krystalle aus A. F. 69,5—70°.

Durch *Nitrierung der o-Toluylsäure* haben FITTIG und RAMSAY eine Nitrosäure, F. 145°, bekommen, die JAKOBSEN und WIERSS (Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 1956) in eine (α-) S. F. 179° und eine β-S., F. 145°, zerlegten. Vf. hat das bei 0° gewonnene Säuregemisch (F. 144—146°) durch Krystallisation der Methylester aus Holzgeist getrennt, wobei Prismen (F. 69°) und feine gelbliche Nadeln (F. 66°) im Verhältnis 2 : 1 erhalten werden. Die Prismen lieferten bei der Verseifung die (α) *4-Nitro-o-to-*

luylsäure, $C_6H_3(CH_3)^1(NO_2)^4 \cdot C^2O_2H$, F. 178—178,5°, während aus den Laugen eine gleichfalls in Nadeln anschiefsende S., die (β) *6-Nitro-o-toluylsäure*, $C_6H_3(CH_3)^1(NO_2)^6 \cdot C^2O_2H$, F. 184—184,5°, resultierte. Die sogenannte β-S., F. 145° ist ein Gemisch dieser beiden. — Die Nitrierung des Methylesters ergab dieselben beiden Ester im Verhältnis 3 : 1; bei den Amiden überwiegt das α-Prod. noch mehr. — Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht sofort *4,6-Dinitro-o-toluylsäure*, F. 205—206°, die in gleicher Weise auch aus den isomeren Mononitrosäuren erhalten wird. — *4,6-Dinitro-o-toluylsäuremethylester*, $C_9H_8O_6N_2$. B. Aus o-Toluylsäureester und seinen 4- u. 6-Nitroprodd. F. 73—73,5°. Amid und Methylamid der o-Toluylsäure, sowie ihre Mononitroverbb. bilden mit HNO_3 *4,6-Dinitro-o-toluylsäure* unter N_2O-Abspaltung.

Aus diesen Resultaten ergiebt sich, dafs der Einflufs der Temperatur besonders hervortritt: bei 0° entstehen fast nur Mononitroverbb., bei Zimmertemperatur mehr oder weniger Dinitroverbb., am schwierigsten in der p-Toluylsäure. Durch die Anwendung der chemisch reinen Salpetersäure wurden alle Oxydationsrkk. ausgeschlossen. Der Einflufs der an den Säurerest gebundenen Gruppen ist für die Eintrittsstelle der Nitrogruppen von sehr geringem Einflufs; er tritt nur bei der Bestimmung der Quantität des accessorischen Prod. zu Tage. Bemerkenswert ist die Stabilität der Dimethylamidgruppe. Auf die Stärke der SS. ist der Eintritt der Nitrogruppen in die Toluylsäuren von merkwürdig geringem Einflufs. Der Eintritt der Nitrogruppen erfolgt meist in m-Stellung zum Carboxyl; demgemäfs erhält man nur eine Nitro-p-toluylsäure und nur eine Dinitro-p-toluylsäure. Der Einflufs der Methylgruppen äufsert sich aber bei der m-Toluylsäure, indem nicht 5-Nitro-m-toluylsäure, sondern nur 4 und 2-Nitrosäuren entstehen. — Dieselbe Violettfärbung mit Kali, wie die 2-4-Dinitro-m-toluylsäure zeigt die Dinitrobenzoësäure von V. Meyer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 3154); eigentümlich ist, dafs die beiden Dinitro-p-toluylsäuren, die die wahren Homologen der S. von V. Meyer sind, mit Kali nicht so reagieren. — Die auffallende Rotfärbung des Dimethylamids der 4-Nitro-m-toluylsäure zeigt das niedere Homologe, das *o-Nitrobenzoësäuredimethylamid* (Krystalle aus Ä., F. 78°) nur in sehr geringem Mafse. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**. 149—81. (1897/98.) Leyden.) Rassow.

C. A. Bischoff, *Studien über Verkettungen. LV. Derivate des Phenoxyacetamids und -anilids.* Eine neue Versuchsreihe, die, wie angekündigt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1610; C. **1900**. II. 197) sich auf das Schema:

$$C_6H_5 \cdot ONa + BrC(a,b) \cdot CO \cdot NXY = NaBr + C_6\overset{1}{H}_5 \cdot \overset{2}{O} \cdot \overset{3}{C}(a,b) \cdot \overset{4}{C}\overset{5}{O} \cdot \overset{6}{N}XY,$$

erstrecken sollte, bestätigte, dafs, wie auch (l. c.) angenommen worden, die in den Positionen 6 stehenden Reste von weitgehendem Einflufs auf die Art der Umsetzung von Phenolnatrium mit den α-Bromfettsäureamidderivaten sind. Die normale Verkettungsrk. führt gemäfs obiger Gleichung zu *α-Phenoxykörpern;* sie trat mehr oder weniger vollkommen, bezw. rascher oder langsamer ein bei allen Kombinationen, in denen X = H; Y = C_6H_5, $C_6H_4 \cdot CH_3$, $C_{10}H_7$ oder $C_6H_4NO_2$ war. Der Einflufs von a und b äufserte sich nur insoweit, als bei einzelnen Kombinationen neben dem α-Verkettungskörper ein *β-Isomeres*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot HC(CH_3) \cdot CONXY$, aber immer nur in untergeordneter Menge, entstand, wie z. B. bei den Isobutyrylderivaten des o-Toluidins, (X = H, Y = $C_6H_4 \cdot CH_3$), und des p-Nitroanilins, (X = H, Y = $C_6H_4NO_2$). Demgemäfs gelingt die Einführung des Phenoxylrestes in die α-Stelle weit leichter als die Einführung des Anilin-(Toluidin-)Restes. — Als abnormer Verkettungsverlauf ist das Auftreten von Spaltungskörpern anzusehen. Phenol und Amidderivate der Acrylsäurereihe traten als solche, gemäfs der Gleichung:

$$C_6H_5ONa + Br \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NXY = NaBr + C_6H_5OH + CH_2 : CH \cdot CO \cdot NXY,$$

auf, und zwar vorwiegend bei den Kombinationen, in denen X = C_6H_5; Y = CH_3, C_2H_5, C_6H_5 oder $CH_2 \cdot C_6H_5$ war. Hierbei äufserte sich auch der Einflufs der Alkyl-

gruppen des Fettsäurerestes in der bekannten Weise, daſs von dem Propion- <Butter- <Isobutter- <Isovaleriansäurerest die Verkettungsschwierigkeit bei den Derivaten der sekundären Basen und mithin auch die B. der Spaltprodd. zunimmt. Eine Abspaltung des basischen Restes wurde bisher nur bei Verss. mit *Carbazol*derivaten beobachtet, doch ist der Verlauf dieser Spaltungsrkk. noch nicht aufgeklärt. Die Umsetzungen wurden durchweg in indifferenten Lösungsmitteln (Bzl., Toluol u. Xylol) vorgenommen.

Experimenteller Teil. *Phenoxyacetamid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. (Verss. von **A. Pessis.**) B. 4 g Chloracetamid wurden in Toluollsg. so lange mit 4,99 g pulverisiertem Natriumphenolat am Kühler gekocht, bis Phenolphtaleïn keine alkal. Rk. mehr gab. (Umsetzung: 98%). Das Toluolfiltrat lieferte reines, farbloses Phenoxyacetamid, F. 101°. — *α-Phenoxypropionamid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. (Verss. von **J. Bloch**). B. Aus 2 g *α-Brompropionsäureamid*, Kp_{19}. 135°, durch Umsetzung mit 1,52 g Natriumphenolat in sd. Toluol (Umsetzung 96%). Aus Toluol farblose Blättchen, F. 132—133°, ll. in h. Lg., Eg. und CS_2, identisch mit dem von SAARBACH (J. pr. Chem. [2] **21**. 156) beschriebenen Prod. — *α-Phenoxybutyramid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ (Verss. von **S. Werschow**). B. Aus 2 g *α*-Brombutyramid und 1,3976 g Natriumphenolat in Toluol (Umsetzung 97%). Farblose, lange Nadeln, F. 123° (LUCHMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1422 111°), wl. in k. A., k. Bzl., ll. in h. A., h. Bzl., k. Aceton und Chlf., swl. in Lg. — *α-Phenoxyisobutyramid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus 3 g *α-Bromisobutyramid*, Kp_{17}. 145°, u. 2,096 g Natriumphenolat in 50 ccm sd. Toluollsg. (Umsetzung 98%). Ein reineres Prod. erhält man, wenn man 5 g Natriumphenolat mit 7,15 g Bromisobutyramid in 50 ccm Xylol 8 Stunden kocht, mit wss. NaOH durchschüttelt und aus A. mehrmals umkrystallisiert. Derbe Nadeln, F. 114°, l. in w. W., Ä., Bzl., ll. in Aceton und verd. A., sll. in Chlf., fast unl. in k. Lg. — *α-Phenoxyisovaleramid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(i\text{-}C_3H_7) \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus 5 g *α*-Bromisovaleramid durch Kochen mit 3,22 g Phenolnatrium und 50 ccm Xylol (Umsetzung 89,7%). Aus Lg. farblose, verfilzende Nadeln, F. 143°, ll. in den organischen Solvenzien, auch in der Kälte.

α-Phenoxyacetanilid, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Verss. von **A. Pessis**). B. Bei etwa 6-stündigem Kochen von a. 2,73 g Natriumphenolat mit 4 g Chloracetanilid und b. 2,084 g Natriumphenolat mit 4 g Bromacetanilid in Toluol (Umsetzung 96, bezw. 99,5%). Nach dem Umkrystallisieren zuerst aus A. und W., dann aus Lg. farblose, dünne, langgestreckte, anscheinend rechtwinklige Prismen, F. 101,5°, identisch mit dem von MOREL (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 964; C. **1900**. I. 117) beschriebenen Prod. — *α-Phenoxypropionylanilid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Verss. von **Bloch**). B. Bei 5—6stündigem Kochen von 6 g *α-Brompropionylanilid*, Kp_{19}. 186° (Bad: 220°; Thermometer bis 170° im Dampf) mit 3,06 g Natriumphenolat in Toluol (Umsetzung 95%). Aus Lg. farblose, derbe, rhombische Tafeln, F. 118,5—119°, Kp_{14}. 211—212° (Bad: 255°; Thermometer bis 175° im Dampf) fast ohne Zers., wl. in k. Mineralsäuren, Eg., ll. in A., CS_2 und h. Ä. Entsteht ferner nach Verss. von **F. Mitt** aus Anilin und *α-Phenoxypropionylchlorid*. Letzteres, $C_9H_9O_2Cl$, farbloses Öl, das an der Luft raucht und von W. schwer umgesetzt wird, Kp_{35}. 146—147° (Bad: 180°), wurde aus 10 g Phenoxypropionsäure und 12,5 g PCl_5 durch schlieſsliches, etwa einstündiges Erhitzen am Rückfluſskühler auf 80—90° erhalten. In Bzl.-Lsg. setzt es sich mit dem auch durch Bzl. verd. Anilin glatt in Anilinchlorhydrat und *α*-Phenoxypropionylanilid, glänzende Nadeln, F. 119°, um. — *α-Phenoxybutyranilid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Verss. von **S. Werschow**). B. Beim $5^1/_2$—6stündigen Kochen von 3 g Brombutyranilid und 1,438 g Natriumphenolat in Xylol (Umsetzung 94%). Aus A. unter Wasserzusatz lange, dünne, farblose Nädelchen, F. 93—94°, im Vakuum unzers. flüchtig, wl. in k. Lg., ll. in organischen Solvenzien. — *α-Phenoxyisobutyranilid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Beim 8-stündigen

Kochen von 15 g *α-Bromisobutyranilid*, farbloses, rasch erstarrendes Öl, Kp_{30-35}. 160—190°, mit 7,19 g Natriumphenolat und 150 ccm Toluol (Umsetzung 96%). Durch fraktionierte Krystallisation aus verd. A. wurde als Hauptprod. das Verkettungsprod., $C_{16}H_{17}O_2N$, farblose, seidenglänzende Nadeln, F. 93—94°, Kp_{16}. 210 bis 211° (Bad 255°; Thermometer bis 90° im Dampf) fast ohne Zers., wl. in Lg., l. in A., ll. in Ä., sll. in Bzl., Chlf. und Aceton, gewonnen, daneben fanden sich außer einem *Öl* noch *2* nach Isonitril riechende *Körper*. Mit alkoh. Kali liefert das *α*-Phenoxyisobutyranilid unter verschiedensten Versuchsbedingungen die *α-Phenoxyisobuttersäure* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 933; C. **1900**. I. 1017) vielleicht neben *α-Äthoxyisobutyranilid*, F. 52—53° (vgl. Tiegerstedt, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 2928). Ferner liefs es sich nach Verss. von **F. Mitt** auch aus Anilin und dem *α-Phenoxyisobuttersäurechlorid* gewinnen. Letzteres, aus 25 g *α*-Phenoxyisobuttersäure und 29,2 g PCl_5 dargestellt, läfst sich im Gegensatz zum Propion-, Butter- und Isovaleriansäurederivat nicht im Vakuum destillieren. — *α-Phenoxyisovaleranilid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(i\text{-}C_3H_7) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Aus 11,35 g Bromisovaleranilid und 5,14 g Natriumphenolat bei etwa 36stündigem Erhitzen in sd. Xylol (Umsetzung 92%). Aus Lg. farblose, dicht verzweigte Nadeln, F. 97°, l. in A., Ä., Lg., Eg., Chlf. u. Bzl.

S. Gerbert bestimmte den zeitlichen Verlauf der Umsetzung dieser und anderer noch zu beschreibender Kombinationen in der Weise, dafs stets 0,5 g Natriumphenolat mit der molekularen Menge des Bromfettsäurederivats in 30 ccm Bzl. am Kühler unter Ausschlufs der Feuchtigkeit 1 Stunde im Wasserbade gekocht u. nach dem Abkühlen und Ansäuern mit 25 ccm verd. HNO_3 im Scheidetrichter mit W. ausgeschüttelt wurde, worauf in der wss. Schicht das Brom nach Volhard titrimetrisch bestimmt wurde. Es waren nach einer Stunde umgesetzt in Prozenten:

Brompropionamid	95,2	bezw.	96,3	Brompropionanilid	27,4	bezw.	29,9
Brombutyramid	91,6	„	95,1	Brombutyranilid	16,2	„	18,6
Bromisobutyramid	63,8	„	63,9	Bromisobutyranilid	32,2	„	33,1
Bromisovaleramid	37,1	„	39,1	Bromisovaleranilid	16,2	„	16,2

Während also bei den Amiden, $C_6H_5 \cdot O \cdot C(a,b) \cdot CO \cdot NH_2$, die wohlbekannte Reihenfolge Propion->Butter->Isobutter->Isovaleriansäurerest auftritt, überflügelt bei den Aniliden, $C_6H_5 \cdot O \cdot C(a,b) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, Isobutter = Propion->Butter-Isovaleriansäurerest, das Isobutyl das n-Butyl u. ist keinenfalls kleiner als Propionyl. Dieses neue Verhältnis der 4 Fettsäurereste findet sich auch wieder bei den Toluiden und Nitroaniliden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1835—43. 22/6. [10/6.] Riga. Synthetisches Lab. des Polytechnikums.) Roth.

C. A. Bischoff, *Studien über Verkettungen. LVI. Phenoxyfettsäuretoluide und -naphtalide.* I. o-Toluidinderivate, mitbearbeitet v. **L. Konkorowitsch**. *α-Phenoxypropionyl-o-toluid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4CH_3$. B. Aus 5 g Brompropionyltoluid und 2,4 g Natriumphenolat in sd. Bzl. (Umsetzung 94,5%). Nach einigen Tagen scheiden sich lange, weifse Nadeln aus, die, aus A. umkrystallisiert, bei 88 bis 90° schm. Kp_{24}. 220—230°. Als Nebenprod. liefs sich *Phenol* nachweisen. — *α-Phenoxybutyryl-o-toluid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus 2,26 g Natriumphenolat u. 5 g Brombutyryltoluid in sd. Bzl. (Umsetzung 80%). Aus A. farblose Nadeln; F. 101—102°. — *α-Phenoxyisobytyryl-o-toluid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus 18,12 g Natriumphenolat und 40 g *α-Bromisobutyryl-o-toluid* — letzteres ist, auch im Vakuum, nicht unzersetzt destillierbar — durch 11- bis 12stündiges Erhitzen (Umsetzung 96%). Bei der weiteren Unters. des Rk.-Prod. einmal durch fraktionierte Dest., sowie durch fraktionierte Krystallisation ergab es sich, dafs das *α*-Prod. nur zu etwa 50% entstanden. Daneben hatte sich *Phenol* aber kein Methakrylsäuretoluid) und anscheinend das *β-Phenoxyisobutyryl-o-*

toluid, $C_{17}H_{19}O_2N$, aus Lg. büschelförmig gruppierte Nadeln, F. 91°, letzteres in geringer Menge, gebildet. Die *α*-Verb., farblose Nadeln, F. 62°, Kp_{17}. 210—217° ohne Zers., unter gewöhnlichem Druck bei 305° unter Zers. (Isonitrilgeruch) sd., unl. in W., ll. in verd. A., sll. in Ä., Chlf., Bzl., wurde auch durch Einw. von o-Toluidin auf Phenoxyisobutyrylchlorid in Bzl. erhalten. — *α-Phenoxyisovaleryl-o-toluid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(i\text{-}C_3H_7) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus 5 g Bromisovaleryl-o-toluid und 2,15 g Phenolnatrium in Toluol (Umsetzung 86%). Farblose, lange Nadeln, F. 116—117°, swl. in k. W. und Lg., ll. in A., Ä., Bzl., besonders in der Hitze. II. m-Toluidinderivate, mitbearbeitet von **M. Goldblatt.** *α-Phenoxypropionyl-m-toluid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4CH_3$. B. Bei 10stündigem Erhitzen von 10 g *α*-Brompropionyl-m-toluid mit 4,8 g Natriumphenolat u. 100 ccm Toluol (Umsetzung 88%). Aus verd. A. dicke, regulär-sechsseitige Tafeln, auch Zwillingskrystalle, F. 86,5°, Kp_{12}. 220°, swl. in W., wl. in Lg., ll. in Bzl., Chlf., CS_2, l. in A. u. Ä. — *α-Phenoxybutyryl-m-toluid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Bei 15stündigem Kochen von 5 g *α*-Brombutyryl-m-toluid und 2,26 g Natriumphenolat mit 50 ccm Toluol (Umsetzung 90,3%). Aus A. farblose, prismatische, konzentrisch verwachsene Krystalle, F. 92,5°. *α-Phenoxyisobutyryl-m-toluid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Wie die entsprechende n-Butyrylverb. bei nur 10stündigem Erhitzen (Umsetzung 87%). Aus verd. A. farblose, konzentrisch kreuz- und fächerförmig gruppierte Nadeln, F. 83°. — *α-Phenoxyisovaleryl-m-toluid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(i\text{-}C_3H_7) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Bei 26stündigem Kochen von 5 g Bromisovaleryl-m-toluid und 2,14 g Natriumphenolat in 50 ccm Toluol. Aus verd. A. farblose, fächer- und sternförmig gruppierte, glänzende Nadeln, F. 89—90°. III. p-Toluidinderivate nach Verss. von **J. Liebermann.** *α-Phenoxypropionyl-p-toluid*, $C_6H_5O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus Brompropionyl-p-toluid (3,8 g) u. Natriumphenolat (1,8 g) (Umsetzung 85%), auch beim Erhitzen im Vakuum im Metallbade. Aus A. feine farblose Nadeln, F. 115°, unl. in. W., wl. in Lg., l. in A., ll. in Ä., Eg., Bzl., sll. in Chlf., CS_2. — *α-Phenoxybutyryl-p-toluid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus 5,3 g Brombutyryltoluid und 2,4 g Phenolat (Umsetzung 88%). Feine Nadeln, F. 124°. — *α-Phenoxyisobutyryl-p-toluid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus Bromisobutyryl-p-toluid und Phenolat (gleiche Mengen) (Umsetzung 82%). Feine Nadeln, F. 124°, die bei 8stündigem Erhitzen mit alkoh. Kali im Einschmelzrohr auf 180° p-Toluidin u. *α*-Phenoxyisobuttersäure geben. — *α-Phenoxyisovaleryl-p-toluid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(i\text{-}C_3H_7) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus 5,8 g Bromisovaleryltoluid und 2,5 g Phenolat (Umsetzung 85%). Farblose Nadeln, F. 122°.

Nach Verss. von **Gerbert** ergaben die Toluidinderivate nach einstündigem Kochen in Bzl. folgende Verkettungsprozente:

	ortho	meta	para
Brompropionyltoluid	27,9—29,5	26,6—29,2	29,0—31,3
Brombutyryltoluid	20,8—21,4	12,7—13,9	18,5—18,5
Bromisobutyryltoluid	38,2—39,4[1])	31,3—33,6	23,2—29,2
Bromisovaleryltoluid	15,1—15,1	10,4—11,2	15,1—16,2

[1]) Hierbei ist zu berücksichtigen, daſs die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit möglicherweise von der B. des isomeren Nebenprod. herrührt.

IV. *α*-Naphtylaminderivate, mitbearbeitet von **P. Meschlumjanz.** *α-Phenoxypropionyl-α-naphtalid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. B. Nach 3-, bezw. 5stündigem Kochen von 5,8 g Natriumphenolat u. 13,9 Brompropionylnaphtalid in Toluol, bezw. Xylol (Umsetzung 90%). Aus verd. A. farblose, feine Nädelchen, F. 131°, Kp_{10}. 260°, swl. in Lg. und Ä., ll. in Bzl. u. Chlf. — *α-Phenoxybutyryl-α-naphtalid*,

$C_6H_5 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. B. Nach 6stündigem Kochen von 5,8 g Phenolat und 14,6 g Brombutyrylnaphtalid in Xylol (Umsetzung 92%). Aus verd. A. dünne, lange, farblose, büschelförmig zusammengewachsene Nadeln, F. 148°, Kp_{15}. 260°. — *α-Phenoxyisobutyryl-α-naphtalid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. B. Aus Phenolat und Bromisobutyrylnaphtalid in Toluol, bezw. Xylol (Umsetzung 89,4, bezw. 94%). Glänzende, farblose, lange, dünne Prismen, F. 98°. — *α-Phenoxyisovaleryl-α-naphtalid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(i\text{-}C_3H_7) \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. B. Nach 8stünd. Kochen von 3,5 g *α*-Bromisovalerylnaphtalid, 1,32 g Phenolat und 50 ccm Xylol (Umsetzung 91,7%). Aus A., feine, farblose Nadeln, F. 102°, Kp_{17}. 259° neben *Phenol*, unverändertem Ausgangsmaterial und einem schwarzen *Harz*. V. *β*-Naphtylaminderivate, mitbearbeitet von J. Feigin. *α-Phenoxypropionyl-β-naphtalid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. B. Aus 10 g Brompropionylnaphtalid mit 3,47 g Natriumphenolat in Xylol nach 5stündigem Kochen (Umsetzung 89%). Aus h. A. unter Zusatz von Tierkohle, farblose Nadeln, F. 117°, l. in organischen Solvenzien, besonders in Bzl. — *α-Phenoxybutyryl-β-naphtalid*, $C_{20}H_{19}O_2N$. B. Aus 10 g Brombutyrylnaphtylamid in sd. Toluol (Umsetzung 86%). Farblose Blättchen, F. 117°. — *α-Phenoxyisobutyryl-β-naphtalid*, $C_{20}H_{19}O_2N$. B. Aus Bromisobutyryl-*β*-naphtalid und Phenolat in Toluol erst nach 24 Stunden, in Xylol bereits nach 1 Stunde (Umsetzung 82,2%). Aus A. farblose, sternförmig gruppierte Nadeln, F. 157,5°. — *α-Phenoxyisovaleryl-β-naphtalid*, $C_{21}H_{21}O_2N$. B. Aus 1,35 g Bromisovalerylnaphtalid und 0,51 g Phenolat in 50 ccm Toluol nach etwa 28stündigem Kochen (Umsetzung 86,2%). Aus h. A. farblose, sternförmig gruppierte Nadeln, F. 128°, l. in A. und Ä., ll. in Bzl.

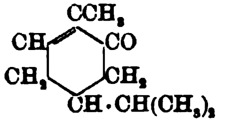
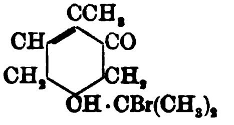
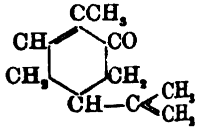
Die Verkettungszahlen für die *α*-Phenoxyfettsäurenaphtalide sind nach 1stündigem Kochen in Bzl. folgende:

	α-Naphtalid	*β*-Naphtalid
Propion-	54,5—55,6%	27,8—32,4%
Butter-	47,7—48,6 „	22,0—22,6 „
Isobutter-	49,8—51,0 „	30,1—33,6 „
Isovaler-	16,2—19,1 „	13,2—13,5 „

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **34.** 1844—54. 22/6. [10/6.] Riga. Synthetisches Lab. des Polytechnikums.) Roth.

Adolf Jolles, *Über die Oxydation der Hippursäure zu Harnstoff.* (Verh. d. Vers. Dtsch. Ntf. u. Ärzte **1900.** II. 1. Hälfte 79—82. — C. **1900.** II. 1101; **1901.** I. 310) Roth.

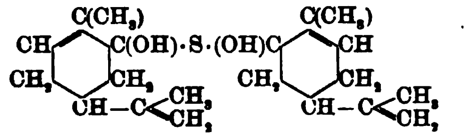
C. Harries, *Über Δ^6-Menthen-2-on und Carvotanaceton.* Nach Semmler (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33.** 2454; C. **1900.** II. 966) kommt dem *Carvotanaceton* die Formel eines *Dihydrocarvons* (I.) zu. Vf. erhielt nun durch gelinde Reduktion des Hydrobromcarvons (II.) neben Carvon (III.) ein dihydriertes Carvon, verschieden von dem von Wallach u. Schrader (Liebig's Ann. **279.** 377) beschriebenen Dihydrocarvon (IV.). Unter Zugrundelegung der Wagner'schen Terpennomenklatur (Ber.

I.  II.  III. 

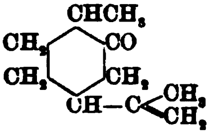
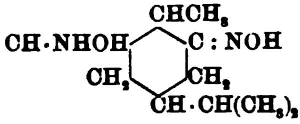
Dtsch. chem. Ges. **27.** 1636. Anm.) bezeichnet Vf. die neue Verb. als *Δ^6-Menthen-2-on*. Bei einem Vergleich mit dem Carvotanaceton von Semmler (l. c.) ergab sich nun die interessante Thatsache, dafs das Δ^6-Menthen-2-on die optischaktive

Modifikation, das Keton $C_{10}H_{16}O$ im Carvotanaceton, einem Gemisch mehrerer Ketone, die entsprechende racemische Modifikation ist.

Experimenteller Teil. **Bearbeitet von Carl Stirm.** Reduktion des Hydrobromcarvons. Man fügt zu einer Lsg. von 350 g Hydrobromcarvon in 1200 ccm CH_3OH 900 g Zinkstaub in kleinen Portionen unter sehr guter Kühlung, schüttelt das Ganze 18 Stunden auf der Maschine, gießt in $2^0/_0$ige HCl, nimmt das abgeschiedene Öl mit Ä. auf und destilliert den Ätherrückstand mit Wasserdampf. Zur Entfernung des *Carvons*, etwa $^1/_4$ des Rk.-Prod., behandelt man das Ketongemenge mit Eg.-HBr, gießt nach halbstündigem Stehen auf Eis, schüttelt die äther. Lsg. mit Natriumbicarbonat und destilliert den Ätherrückstand mit Wasserdampf; event. muß man diese ganze Operation noch einmal wiederholen. — *Hydrobromcarvon* wird bei längerem Einleiten von Wasserdampf vollständig in (etwa zu $^2/_3$) *Carvakrol* und (zu $^1/_3$) *Carvon* zers. — Das über sein Semicarbazon gereinigte *Δ^6-Menthen-2-on*, $C_{10}H_{16}O$, ist ein hellgelbes, stark lichtbrechendes Öl von carvonähnlichem, aber schwächerem u. süßlicherem Geruch. Kp. 227—228°, Kp_9. 96—97°. D^{19}. 0,9411, D^{19}. 0,9351. Im 10 ccm Rohr dreht es die Ebene des polarisierten Lichtes bei Natriumlicht u. 25° um +49,5°. — Das *Semicarbazon*, $C_{10}H_{16}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$, nach der Baeyer-Thiele'schen Methode (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1918) dargestellt, krystallisiert aus h. A. in regelmäßigen Tafeln, unl. in Ä., F. 173—174°, bei 170° sinternd. — *Schwefelwasserstoffverbindung*, $(C_{10}H_{16}O)_2H_2S$. B. Beim Sättigen einer Lsg. des Ketons in alkoh. NH_3 mit H_2S. Aus $100^0/_0$ig. A. oder aus Essigsäure glänzende Nadeln, F. 222—225°, leicht zersetzlich, auch beim Erwärmen mit Alkali. Die Molekulargewichtsbestimmung in Bzl. nach Beckmann ergab 322, ber. 338. — Die H_2S-*Verbindung des Carvons* schm., aus Eg. umkrystallisiert, entgegen den Angaben im Handbuch der Terpene von Heusler, Braunschweig 1896, bei 224—225°. Ihre Konstitution ist, u. analog die der H_2S-Verb. des Δ^6-Menthon-2-ons, folgendermaßen zu formulieren:

$2(C_{10}H_{14}O)\cdot H_2S =$ 

Δ^6-Menthen-2-onoxim, $C_{10}H_{16}:NOH$. B. Aus dem Keton a. bei der Einw. von molekularen Mengen Hydroxylaminchlorhydrat und Kaliumcarbonat bei eintägigem Stehen in der Kälte oder b. bei vierstündigem Kochen mit molekularen Mengen Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumbicarbonat in $60^0/_0$ig. alkoh. Lsg. auf dem Wasserbade. Man gießt in W., nimmt mit Ä. auf u. versetzt den in w. absoluten A. gel. Ätherrückstand bei 20° mit W. bis zur Trübung. In einer Kältemischung krystallisiert das Oxim in großen, schiefen Prismen, F. 75—77°, mit Wasserdämpfen flüchtig. (Ausbeute 70—$80^0/_0$.) Wird nur sehr schwer beim Erhitzen mit verdd. SS. in die Komponenten zurückgespalten. — *Oxaminooxim des Δ^6-Menthen-2-ons*, $C_{10}H_{20}O_2N_2 + {}^1/_2H_2O$ (V.). B. analog dem Carvononaminooxim (Ber. Dtsch. chem.

IV.  V. 

Ges. **32**. 1345; C. **99**. I. 1283) beim achttägigen Stehen von 1 Mol. Δ^6-Menthen-2-on mit 2 Mol. freiem Hydroxylamin in methylalkoh. Lsg. Das über sein Oxalat, F. 130—135°, gereinigte Oxaminooxim krystallisiert aus Ä. in fein verfilzten Nadeln, wl. in Ä., ll. in Alkali, die bei 90° sintern und bei 95—97° schm. Reduziert Fehling'-

sche Lsg. in der Kälte, giebt beim Kochen mit 10%ig. H_2SO_4 das Oxim, F. 75—77°. Leitet man durch die äther. Lsg. des Oxaminooxims mehrere Tage einen Luftstrom, so bildet sich das entsprechende *Dioxim*, $C_{10}H_{18}(NOH)_2$, kleine, farblose Prismen, F. 194—196° unter Zers., wl. in A. — **Reduktion des Δ^6-Menthen-2-ons a. mit Zinkstaub u. alkoh. NaOH nach Wallach.** Dabei entsteht ein gesättigtes Keton, das *d-Carvomenthon*, F. des entsprechenden *Oxims* 97—99°. — **b. mit Aluminiumamalgam nach Harries und Kaiser** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1320; C. **99**. I. 1278). Das sirupöse Rk.-Prod. enthält ein *Diketon*, das mit essigsaurem Phenylhydrazin ein swl. *Phenylhydrazon*, $C_{32}H_{46}N_4 = (C_{10}H_{17}\cdot N_2HC_6H_5)_2$, F. bei 260°, liefert. — Mit Eg.-HBr reagiert das Δ^6-Menthen-2-on äußerst langsam, im Gegensatz zum Carvon, erst nach 24-stündigem Stehen unter B. einer *Verbindung* von anscheinend der Zus. $C_{10}H_{16}O\cdot HBr$, gelbes Öl. Bei Behandlung mit basischem Bleinitrat in sd. CH_3OH-Lsg. wird Δ^6-Menthenon regeneriert. — Mit $KMnO_4$ liefert das Δ^6-Menthen-2-on, wie Carvotanaceton, *Brenztraubensäure* u. eine krystallinische S., wahrscheinlich eine optischaktive *Isopropylbernsteinsäure*. — **Versuche über Carvotanaceton.** Das nach Semmler (l. c.) bereitete Carvotanaceton ergab, auch in der Form seines konstant bei 177° schm. *Semicarbazons*, bei der Analyse Werte, die zwischen den Formeln $C_9H_{14}O$ und $C_{10}H_{16}O$, bezw. $C_9H_{14}:N_2HCONH_2$ und $C_{10}H_{16}:N_2HCONH_2$, lagen. Auch das über das Oxalat gereinigte *Oxaminooxim des Carvotanacetons*, weiße Prismen, F. gegen 162°, ll. in verd. Alkalien und SS., wl. in Ä., zeigt nur annähernd die Zus. $C_{10}H_{20}O_2N_2 + {}^1/_2H_2O$. Es reduziert sofort Fehling'sche Lsg. in der Kälte; seine wss. Lsg. nimmt beim Kochen mit Quecksilberoxyd keine Blaufärbung an. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1924—35. 22/6. [12/6.] I. Berliner Univ.-Lab.) Roth.

A. Lapworth und **W. H. Lenton**, *Die Konstitution der aus α-Dibromcampher erhaltenen Säuren.* Wird Tribromcampherlakton (J. Chem. Soc. London **77**. 458; C. **1900**. I. 766. 1026) mit Alkali gespalten u. das erhaltene Prod. mit k. Natriumhypobromitlsg. oxydiert, so entsteht ein Gemisch von SS., welches neben Trimethylbernsteinsäure und wenig Camphoronsäure hauptsächlich aus einer zweibasischen Laktonsäure, $C_8H_{12}O_6$, besteht, die als *β-Hydroxycamphoronsäure* erkannt wurde.

Vff. folgern, daß bei der Umwandlung von Bromcamphoronsäure in α-Monobromcampholid der Laktonsauerstoff gebunden wird an den Ring in δ-Stellung zur Carboxylgruppe, und nicht, wie früher (J. Chem. Soc. London **75**. 1139) angenommen, in γ-Stellung, da die einzig mögliche Formel für die *Camphonsäure* $COOH\cdot C(CH_3){<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 — CH_2}{C(CH_3)_2\cdot CH_2}}{>}CO$ ist. Die Formeln der *Bromcamphorensäure* und der *Camphononsäure* müssen sein:

$$COOH\cdot C(CH_3){<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 — CH_2}{C(CH_3)_2\cdot CH}}{>}CBr, \text{ bezw. } COOH\cdot C(CH_3){<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 — CH_2}{C(CH_3)_2\cdot CO}}.$$

Diese Formeln stimmen mit den Eigenschaften der Verbb. überein und lassen namentlich das verschiedene Verhalten der Carbonylgruppe in der Camphon- und Camphononsäure leicht verstehen.

Die Einw. feuchter Silberverbb. auf α-Dibromcampher wird dargestellt durch die Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot CH — CBr_2 \\ |\quad\quad C(CH_3)_2 \quad | \\ CH_2\cdot C(CH_3)\cdot CO \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_2\cdot CBr : CH \\ |\quad\quad C(CH_3)_2 \\ CH_2 — C(CH_3)\cdot COOH \end{array} + HBr,$$

wobei als intermediäres Prod. wahrscheinlich eine den Trimethylenring enthaltende Verb. entsteht. Eine derartige Annahme läßt sich wahrscheinlich auf noch andere

Rkk. der Campher- und Terpenreihe ausdehnen, wie die scheinbaren Wanderungen von Methylgruppen von einem Kohlenstoffatom an ein benachbartes und die B. von Camphenderivaten aus Bornylchlorid und verwandten Verbb. (Proceedings Chem. Soc. **17.** 148—49. 17/6. [15/6.].) FAHRENHORST.

J. **Bredt**, *Aufspaltung und Umlagerung des Camphoceanringes.* (Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1900.** II. 1. Hälfte. 91—92. — C. **1901.** I. 461.) ROTH.

J. **Minguin** u. E. **Grégoire de Bollemont**, *Über den Racemismus.* Vff. haben folgende Verbb. des *Camphers*, aktive und racemische, dargestellt und bei diesen die Angaben betr. Krystallform, F., D. und Molekulargewicht vervollständigt: *Benzylidencampher*, *Brombenzylidencampher*, $C_{17}H_{19}BrO$, *Reduktionsprodukt des letzteren*, $C_{17}H_{20}O$, *neutrales Borneolsuccinat*, *Chloralcampholat*, *Bromalcampholat*, *Anisalcampher* u. *Brombenzylcampher*. Im allgemeinen ist die Krystallform der racemischen Verb. von derjenigen der aktiven verschieden; ausgenommen hiervon sind der Brombenzylidencampher u. Anisalcampher. — Bei 6 der genannten Verbb. sind die racemischen Modifikationen, deren FF. unter denjenigen der aktiven Verbb. liegen, in A., Ä., Bzl. u. Toluol leichter l., als die letzteren; umgekehrt ist es beim racemischen Brombenzylcampher, dessen F. den seiner Komponenten übersteigt. — Untersucht wurden ferner die FF. von Gemischen aus gleichen Teilen der aktiven u. racemischen Verb. Besitzt die racemische Verb. des Gemisches eine andere Krystallform, als die aktive Verb., so beginnt das Gemisch unterhalb des F. der niedrigst schm. Komponente zu schm. Besitzen dagegen beide Verbb., die aktive und die racemische, die gleiche Krystallform, so beginnt das Gemisch etwas oberhalb des F. der niedrigst schm. Komponente zu schm.

Man kann also diese racemischen Verbb. in 2 Kategorien teilen, je nachdem ob ihre Krystallform mit derjenigen der aktiven Verb. identisch ist oder nicht. Die letzteren scheinen wirkliche Verbb., die ersteren (Brombenzylidencampher u. Anisalcampher) isomorphe Mischungen vorzustellen. — Der Brombenzylcampher folgt allein dem Gesetz von LIEBISCH (LIEBIG's Ann. **286.** 140); die D. der racemischen Verb. ist gröfser, als die ihrer Komponenten. Die D.D. des aktiven neutralen Borneolsuccinats, Anisalcamphers, Chloral- und Bromalcampholats sind gröfser, als die der korrespondierenden racemischen Verbb. Bei den übrigen sind die D.D. der aktiven und racemischen Verbb. einander ziemlich gleich. — Die auf kryoskopischem Wege bestimmten Molekulargewichte der racemischen Verbb. sind bei einer Konzentration von $^1/_{10}$ Mol. auf 1000 ccm Bzl. und selbst in möglichst konz. Lsg. ohne Ausnahme denjenigen der aktiven Verbb. gleich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132.** 1573—76. [24/6.*].) DÜSTERBEHN.

P. **Welmans**, *Über Pfefferminzöl D. A.-B. IV und die Farbenreaktionen desselben.* — Vf. bestimmte von verschiedenen Pfefferminzölen des Handels die physikalischen Eigenschaften und bespricht die von dem D. A.-B. IV aufgestellten Anforderungen für reines Öl. — Die bekannteste Farbenrk. der Pfefferminzöle (besonders der amerikanischen) ist die mit Eg. (blaue Färbung mit kupferroter Fluorescenz). Diese Rk. wird durch geringe Mengen Cl, dem Eg. zugesetzt, oder durch gechlorte Essigsäuren besonders leicht hervorgebracht, und ist Vf. geneigt, einem eventuellen Chlorgehalt der Luft Einflufs auf das Gelingen der Rk. zuzuschreiben. (Pharm. Ztg. **46.** 532 bis 534. 3/7. Köln.) v. SODEN.

B. **Sjollema**, *Über das Senföl der Samen von Brassica napus.* Aufmerksam gemacht durch Vergiftungen von Tieren, die Futterkuchen aus Senfsamen gefressen hatten, fand Vf. einen besonders langanhaftenden und intensiven Senfölgeruch bei Kuchen, die aus *Colza (Brassica napus)* gewonnen waren. Aus diesen isolierte er

durch Dest. mit Wasserdampf unter vermindertem Druck in Ggw. von weifsen Senfsamen ein Öl, leichter als W.: *Crotonylsenföl*, $C_5H_7NS = CH_3:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N:C:S$ (?). Farbloses, stark lichtbrechendes Öl von an Meerrettig und Senföl erinnerndem Geruch. D^{11}_4. 0,9933. Kp. 174° unter geringer Zers. DD. 4,191 gef.; 3,914 ber. Reduziert Permanganat, entfärbt Bromwasser. — *Crotonylthioharnstoff*, $C_5H_{10}N_2S = SC(NH_2)NH \cdot C_4H_7$. B. Durch alkoh. Ammoniak aus dem Senföl. Farblose Nadeln aus W. $D^{78,1}$. 1,0638, F. 64°. n_α. 1,571 76 (EYKMAN). In A. sll., in k. W. l., in Ä. swl. — Das Crotonylsenföl ist nicht identisth, sondern isomer mit den von HOFMANN und CHARON (Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**. 514 und Ann. Chim. Physiol. [7] **17**. 262) berschriebenen Verbb. Das von EYKMAN bestimmte Brechungsvermögen des *Allylthioharnstoffs*, $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot N:C:S$. $D^{78,1}$. 1,1100. n_α. 1,593 62, läfst diesen als das niedere Homologe des Crotonylharnstoffs erscheinen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**. 237—242. [März] Groningen Landw. Staatslab.) RASSOW.

J. E. Mackenzie, *Über die Einwirkung von Natriummethylat und seiner Homologen auf Benzophenonchlorid und Benzalchlorid.* Vf. hat früher (J. Chem. Soc. London **69**. 985; C. **96**. II. 246) die Darst. von Dimethoxy-, Diäthoxy- u. Dibenzoxydiphenylmethanen durch Einw. von Natriummethylat, -äthylat und -benzylat auf Benzophenonchlorid beschrieben. In Fortsetzung dieser Unterss. erhielt er folgende neuen Verbb.: *Dipropoxydiphenylmethan*, $(C_6H_5)_2C(OCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$, farblose, prismatische Krystalle vom F. 33—34.5°. *Diisobutoxydiphenylmethan*, $(C_6H_5)_2 \cdot C[OCH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$, F. 36—38°; wird leicht aufgespalten nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2C[OCH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2 = (C_6H_5)_2CO + [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2O.$$

4 : 4'-Dihydroxytetraphenylmethan, $(C_6H_5)_2C(C_6H_4OH)_2$, entsteht anstatt der Diphenoxyverb. nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2CCl_2 + 2C_6H_5ONa = (C_6H_5)_2C(C_6H_4OH)_2 + 2NaCl.$$

Es krystallisiert aus Ä. mit 2 Mol. Krystalläther und schm. bei 285—287°. Diacetat, $(C_6H_5)_2C(C_6H_4OCH_3CO)_2$, F. 170—171°. Bei Einw. von A. und 1%iger alkoh. HCl auf Benzophenon wurden keine Resultate erhalten.

Dimethoxydiphenylmethan lieferte bei der Nitrierung 4 : 4'- und 3 : 3'-Dinitrobenzophenon; durch Anilin wurde es aufgespalten unter B. von Diphenylmethylenanilid.

Bei der Einw. von Natriummethylat und -äthylat auf Benzalchlorid entstehen, wie schon WICKE (LIEBIG's Ann. **102**. 356) fand, Dimethoxy- u. Diäthoxybenzyliden. Natriumbenzylat reagiert dagegen nur unter B. von Stilben. Erhitzt man Phenol mit Benzalchlorid, so entsteht 4 : 4'-Dihydroxytetraphenylmethan:

$$C_6H_5 \cdot CHCl_2 + 2C_6H_5 \cdot OH = C_6H_5 \cdot CH(C_6H_4OH)_2 + 2HCl.$$

Ganz anders gestaltet sich die Einw. der genannten Verbb. auf Benzalchlorid, wenn man höheren Druck anwendet. Sie geht dann vor sich nach der allgemeinen Gleichung:

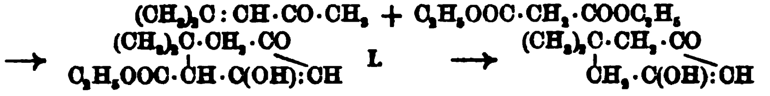
$$RONa + C_6H_5 \cdot CHCl_2 = RCl + C_6H_5 \cdot CHO + NaCl.$$

Auf diese Weise wurden Methyl-, Äthyl-, Propyl- u. Benzylchlorid dargestellt.

Bei Einw. von Natriumäthylat auf Äthylendibromid unter Druck entsteht Acetylen. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 150. 17/6. [15/6.].) FAHRENHORST.

Hans Stobbe, *Über die Wirkungsweise des Natriumäthylats auf Gemische von Ketonen und Malonsäureester.* Veranlafst durch die Arbeit von KOMPPA (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3530; C. **1901**. I. 299) berichtet Vf. über bereits vor 6 Jahren ausgeführte Verss., die er im Anschlufs an Unterss. über die Kondensationsprodd. von Ketonen und Bernsteinsäureestern bei Ggw. von $NaOC_2H_5$ (vgl. LIEBIG's Ann. **308**. 67. 118. 133. 144; C. **99**. II. 611—17) unternommen. Die Annahme, durch Konden-

sation von z. B. Aceton mit Malonsäureester dabei zu Estern ungesättigter SS., z. B. der Isopropylenmalonsäure oder einer ihr isomeren S. $(CH_3)_2C:C(COOH)_2$, bezw. $(CH_3)(CH_2:)C\cdot CH(COOH)_2$, zu gelangen, bestätigte sich nicht. Vielmehr ist der Reaktionsverlauf beim Aceton folgendermaßen zu formulieren (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1122). Aus 2 Mol. Aceton bildet sich unter dem kondensierenden Einfluß des $NaOC_2H_5$ zunächst *Mesityloxyd*, dieses addiert sich an den Natriummalonsäureester, und aus diesem Additionsprod. bilden sich gemäß dem Schema:



I. II.

zwei von Vorländer (Liebig's Ann. **294**. 300. 315; C. **97**. I. 547. 587) bereits beschriebene *Hydroresorcinderivate*, der *Dimethylhydroresorcinsäureäthylester* (I.) F. 74 bis 76°, und das *Dimethylhydroresorcin* (II.), aus W. zentimeterlange, dicke, citronengelbe Nadeln, aus A. und Ä. farblose, rechtwinkelige Prismen, F. 147—148° [Komppa (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1422; C. **99**. II. 29) F. 144—144,5°]. — Bei der Einw. von äquimolekularen Mengen Aceton und Malonsäureester treten diese Hydroresorinderivate nicht auf.

Aromatische Ketone und Malonsäureester. Bearbeitet von **Georg Heun**. Zu einer abgekühlten äther. Lsg. äquimolekularer Mengen des Ketons u. des Esters wurde festes Natriumäthylat gefügt. Dabei wurden, bei gewöhnlicher Temperatur also, die angewandten Ketone zu den entsprechenden sekundären AA. reduziert. Das *Benzophenon* ergab fast ausschliefslich *Benzhydrol*, $C_6H_5\cdot CHOH\cdot C_6H_5$ (95% des angewandten Benzophenons). *Acetophenon* ergab *Benzoësäure* (etwa 25% des angewandten Acetophenons), einen *Körper* der Zus. $C_{24}H_{18}O$, hellgelbe Blättchen, F. 183°, und ein Harz. Dieses lieferte bei der Darst. ein Öl, Kp. ca. 200°, das der Hauptsache nach aus *Methylphenylcarbinol*, $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_3$, bestand, ferner einen *KW-stoff* der Zus. $C_{16}H_{14}$, aus Ä. große, dicke Tafeln oder Prismen, F. 131—132°, Kp. über 280°. Dieselben Verbb., außer der Benzoësäure, entstehen auch beim bloßen Kochen von Acetophenon mit einer alkoh. $NaOC_2H_5$-Lsg. Die Verss. sollen nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt werden, um die Einw. des Äthylats auf Gemische von Ketonen und Malonsäureester völlig aufzuklären. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1955—62. 22/6. [8/5.] Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab.) Roth.

A. Haller u. H. Umbgrove, *Über die Tetrachlordimethyl- und -diäthylamidobenzoylbenzoësäure und ihre Derivate.* Im Anschlusse an die Unterss. von Haller und Guyot über die Kondensation von Dialkylanilinen mit Phtalsäureanhydrid (C. **1901**. I. 631. 741. 743) haben Vff. das Verhalten des Anhydrids der Tetrachlorphtalsäure gegen Dialkylaniline geprüft. Sie fanden, daß unter den gleichen Bedingungen, unter denen die nicht gechlorten Dialkylamidobenzoylbenzoësäuren entstehen, auch die gechlorten Derivate sich bilden; diese unterscheiden sich aber von ersteren dadurch, daß sie nicht direkt (durch HCl) esterifizierbar sind und mit Dialkylanilinen bei Ggw. von Acetanhydrid keine Dialkylanilinphtaleïne, sondern gemischte Anhydride liefern, die sich mit Alkoholaten zu Estern der gechlorten Dialkylamidobenzoylbenzoësäuren umsetzen.

Tetrachlordimethylamidobenzoylbenzoësäure, $C_6Cl_4(CO_2H)CO\cdot C_6H_4N(CH_3)_2$. B. Zu einer Lsg. von 100 g Dimethylanilin in 300 g CS_2 giebt man allmählich 100 g fein gepulvertes $AlCl_3$ und nach völligem Erkalten des Gemisches 40 g Tetrachlorphtalsäureanhydrid; das bei längerem Stehen sich als braunes Öl abscheidende Reaktionsprod. behandelt man bei Wasserbadwärme mit 5%iger H_2SO_4, löst den Rückstand in Sodalsg. und fällt mit verd. H_2SO_4; die mit W. gewaschene S. krystallisiert man aus A., dem man das gleiche Volum Holzgeist zusetzt, um. Gelbe Schüppchen,

F. 211°, fast unl. in k. W., zl. in A. und Ä., wl. in Holzgeist. *Methylester*, $C_{17}H_{18}O_3NCl_4$. Ist nicht direkt darstellbar, sondern wird durch Behandlung des gemischten Essigtetrachlordimethylamidobenzoylbenzoësäureanhydrids mit Na-Methylat erhalten; gelbe Krystalle (aus Bzl. + A.), F. 167°. *Äthylester*. Gelbe Nädelchen, F. 143°. — *Essigtetrachlordimethylamidobenzoylbenzoësäureanhydrid*, $C_6H_4<^{CO\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2}_{CO\cdot OCOCH_3}$. B. beim Erwärmen von Tetrachlordimethylamidobenzoylbenzoësäure mit Acetanhydrid mit oder ohne Dimethylanilin; farblose Schüppchen (aus Bzl. + A.), F. 196°. — *Tetrachlordimethylamidobenzylbenzoësäure*, $C_6Cl_4(CO_2H)\cdot CH_2C_6H_4N(CH_3)_2$. B. durch Reduktion der Tetrachlordimethylamidobenzoylbenzoësäure mittels Zn-Staub u. HCl; feine, weifse Nadeln (aus Holzgeist), F. 215°, äufserst ll. in A., wl. in sd. W. u. Ä. *Tetrachlordiäthylamidobenzoylbenzoësäure*, $C_6H_4(CO_2H)CO\cdot C_6H_4N(C_2H_5)_2$. B. analog derjenigen der niederen Homologen; gelbe Krystalle (aus A. + Holzgeist), F. 222°, fast unl. in k. W., ll. in A., wl. in Bzl. u. Holzgeist. *Methylester*, $C_{19}H_{17}O_3NCl_4$. Gelbe Krystalle (aus Bzl. + A.), F. 160°. *Äthylester*, $C_{20}H_{19}O_3NCl_4$. Gelbe Krystalle, F. 135°. — *Essigtetrachlordiäthylamidobenzoylbenzoësäureanhydrid*, $C_{20}H_{17}O_4\cdot NCl_4$. Farblose Schuppen (aus A. + Bzl.). F. 175°. — *Tetrachlordiäthylamidobenzylbenzoësäure*, $C_{18}H_{17}O_2NCl_4$. Weifse Krystalle (aus Holzgeist), F. 148°, l. in sd. W., ll. in A. und Essigsäure, weniger in Ä. — Die Unters. wird fortgesetzt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 598—603. 5/6.) HELLE.

Hans Stobbe u. **Otto Zeitschel**, *Beiträge zur Kenntnis der Triphenylakrylsäure und des Benzhydroläthers*. Während die aromatischen Aldehyde gerade bei Ggw. von $NaOC_2H_5$ leicht mit Cyanessigester oder Benzylcyanid zu ungesättigten Verbb. zusammentreten, reagieren Ketone, wie z. B. Benzophenon, mit Phenylessigester anscheinend gar nicht und mit Benzylcyanid nur in sehr geringem Mafse. Allerdings liefsen sich im letzteren Falle, im Gegensatz zu den Angaben von V. MEYER und G. HEYL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2784) geringe Mengen von *Triphenylakrylsäurenitril*, $(C_6H_5)_2C : C(C_6H_5)(CN)$, gewinnen.

I. Benzophenon und Phenylessigester. Bearbeitet von **Hans Stobbe**. Nach mehrtägiger Einw. von trockenem $NaOC_2H_5$ (37,7 g) auf eine gekühlte äther. Lsg. des Ketons (100 g) u. des Esters (91 g) liefs sich als Reaktionsprod. neben unverändertem *Benzophenon* u. neben *Phenylessigsäure* nur *Benzhydroläther*, $C_{26}H_{22}O$ = $(C_6H_5)_2CH\cdot O\cdot CH(C_6H_5)_2$, aus Ä. oder 95%igem A. Krystalle, F. 109—110°, nachweisen. Dieser Ä., der in sekundärer Rk. aus dem durch Einw. von $NaOC_2H_5$ auf Benzophenon gebildeten Benzhydrol (vgl. S. 300) entstanden ist, löst sich, wie alle das Radikal $(C_6H_5)_2C(OH)$ enthaltenden Verbindungen, in wenig konz. H_2SO_4 mit roter Farbe, indem sich nach einiger Zeit ein rotbraunes Harz abscheidet. Aus der Lsg. des Ä. in 9 Tln. Eg. u. 1 Tl. konz. H_2SO_4 fällt W. das *Benzhydrolacetat*, $(C_6H_5)_2CH\cdot OCOCH_3$, schneeweifse, prismatische Krystalle, Kp. 290—296°.

II. Benzophenon u. Benzylcyanid. Bearbeitet von **Otto Zeitschel**. Nach mehrwöchigem Stehen einer Mischung von 50 g Benzylcyanid, 67 g Benzophenon und 20 g Natriumäthylat fällt Essigsäure ein dunkelbraunes Öl, das 4 Tage lang im Wasserdampfstrom erhitzt wurde. Das Destillat enthielt *Benzhydroläther*, $C_{26}H_{22}O$, wahrcheinlich erst sekundär aus Benzhydrol entstanden, und einen *Körper*, aus PAe. Krystalle, F. 200°, vielleicht *Tetraphenyläthan*. Aus der alkoh. Lsg. des Destillationsrückstandes fällt W. neben harzigen MM. geringe Mengen des *Triphenylakrylsäurenitrils*, $C_{21}H_{15}N$, gelbe Nadeln, F. 165°. Durch Verseifung der Harzsubstanzen mittels alkoh. Kali u. Ausäthern der Reaktionsprodd. wurden noch N-haltige Körper, F. ca. 220° *(Amid der Triphenylakrylsäure?)*, ferner beim Ansäuern der wss. Fl. mit verd. H_2SO_4 anscheinend ein mit dem von HEYL u. MEYER (l. c.) identisches *Verseifungsprodukt* erhalten.

Durch einen besonderen Vers. überzeugte sich noch H. **Stobbe**, daſs reines Benzhydrol bei viertägigem Kochen mit viel W. am Rückfluſskühler reichliche Mengen des schwer flüchtigen Benzhydroläthers liefert. Die B. eines Äthers beim Kochen eines Carbinols mit W. ist jedenfalls eine auffallende Rk.; vgl. auch die ähnliche Beobachtung von FRIEDEL u. BALSOHN (Bull. Soc. Chim. Paris [2] **33**. 341), die bei mehrstündigem Kochen von Diphenylbrommethan mit überschüssigem W. ebenfalls neben Benzhydrol den Benzhydroläther erhielten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1963—68. 22/6. [8/5.] Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab.) ROTH.

K. **Scheid**, *Einige Abkömmlinge des β-Chlornaphtalins*. Das Chloratom des bei der Nitrierung von α-Chlornaphtalin entstehenden 1,4-Chlornitronaphtalins ist gegen Aminreste leicht austauschbar (DRP. 117006; C. **1901**. I. 237); um zu prüfen, ob diese Eigenschaft auch den Nitroderivaten des β-Chlornaphtalins zukommt, wurden die folgenden Verss. angestellt. — *Darstellung des β-Chlornaphtalins aus β-Naphtylamin.* 70 g der Base werden unter Zusatz von 42 ccm 39%iger Salzsäure in 700 g h. W. aufgel.; die Fl. wird dann schnell unter beständigem Schütteln wieder abgekühlt und mit 200—300 ccm Salzsäure vermischt; unter fortwährendem, kräftigem Rühren mit der Turbine wird hierauf — ohne zu kühlen — Nitritlsg. zugetropft, bis die Jodstärkerk. eintritt. Die Temperatur stieg hierbei von 12° auf 25°; die Lsg. wurde von ca. 1 g eines rotbraunen Schlammes abfiltriert und in eine h. Lsg. von 8—10 g Kupferchlorür in Salzsäure allmählich eingetragen. Mit Wasserdampf lieſsen sich nach beendigter N-Entw. 90—95% der Theorie an fast völlig reinem β-Chlornaphtalin übertreiben. — Nitriert man letzteres mit konz. Salpetersäure in k. Eg., so entsteht als Hauptprod. *2-Chlor-8-nitronaphtalin*, $NO_2 \cdot C_{10}H_6Cl$, F. 110° [nach ARMSTRONG und WYNNE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. Ref. 704): 116°]; wird von NH_3 oder Anilin selbst bei 140° nicht verändert. — Nebenprod. ist ein öliges Gemisch von Mono-, Di- und Trinitrochlornaphtalinen, das sich mit alkoh. Ammoniak sofort blutrot färbt; das aus ihm bei 130° erzielte Gemisch von Nitro-β-naphtylaminen giebt mit Essigsäureanhydrid keine Acetylverb. und wird aus der Lsg. in konz. Schwefelsäure durch W. wieder ausgefällt. In diesen Nitroderivaten wirkt die NH_2-Gruppe mithin nicht mehr basisch, was sich nur durch die Nachbarstellung einer Nitrogruppe erklärt. — Wird β-Chlornaphtalin mit der doppelten bis dreifachen theoretischen Menge konz. Salpetersäure übergossen, wobei man anfangs kühlt, schlieſslich aber einige Minuten erwärmt, so entsteht *1,6-Dinitro-2-chlornaphtalin*, $(NO_2)_2C_{10}H_5Cl$, das sich auch bildet, wenn man in eine gut gekühlte Lsg. der Chlorverb. in konz. Schwefelsäure Salpetersäure einträgt u. schlieſslich kurze Zeit erwärmt, oder wenn man in Eg.-Lsg. nitriert und längere Zeit erwärmt. Kurze, hellgelbe Nadeln aus A., F. 174°; zwl. in h. A., etwas leichter in Eg.; gut l. in h. Aceton. Das Cl-Atom ist leicht austauschbar; durch zweistündiges Erhitzen mit alkoh. NH_3 auf 140° erhält man *1,6-Dinitro-2-naphtylamin*, $(NO_2)_2C_{10}H_5 \cdot NH_2$. Dunkelgelbe Nadeln, F. unscharf 218°; in h. A., Eg., Aceton mit tiefgelber Farbe l.; swl. in sd. W.; giebt keine Acetylverb.; das Sulfat wird von W. zerlegt. — *1,6-Dinitro-2-anilinonaphtalin*, $(NO_2)_2C_{10}H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5$, bildet sich durch Eingieſsen von Anilin in die h. alkoh. Lsg. der Chlorverb.; gelbe Nadeln. — Das 1,6-Dinitro-2-naphtylamin ist schwer diazotierbar; durch Umkochen der Diazoverb. mit A. entsteht das *6-Nitro-1,2-naphtalindiazoxyd*, $NO_2 \cdot C_{10}H_5{<}^{O}_{N}{>}N$, von GÄSS (J. pr. Chem. [2] **43**. 33; Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2213); Explosionspunkt 150—157°. — *1,8-Dinitro-2-chlornaphtalin* entsteht dagegen, wenn man β-Chlornaphtalin mit konz. Schwefelsäure verreibt, ohne zu kühlen 2 Mol.-Gew. konz. Salpetersäure einträgt und 8—10 Stdn. erwärmt; blaſsgelbe Nadeln aus Eg., F. 175°. — Giebt mit alkoh. Ammoniak bei 130° *1,8-Dinitro-2-naphtylamin*, $(NO_2)_2C_{10}H_5 \cdot NH_2$; braune, tafelähnliche Prismen,

F. 222°; kl. in sd. W.; etwas leichter l. in h. A.; fluoresziert bläulich; das Sulfat wird von W. zerlegt; durch Umkochen der Diazoverb. mit A. entsteht *1,8-Dinitronaphtalin* vom F. 168°. — Neben den Dinitrochlornaphtalinen entsteht als Nebenprod. immer etwas *1,6,8-Trinitro-2-chlornaphtalin*, $(NO_2)_3C_{10}H_4Cl$, das, sehr häufig aus Eg. umkrystallisiert, schliefslich unscharf bei 145° schmilzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1813—18. 22/6. [10/6.] Lab. d. Oberrealschule. Freiburg i. B.) STELZNER.

R. Weissgerber, *Über eine Kaliumverbindung des Fluorens.* Nach J. THIELE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 851; C. **1900**. I. 976) u. W. WISLICENUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 771; C. **1900**. I. 864) giebt das *Fluoren* (I.) mit Oxalester u. Benzaldehyd leicht Kondensationsprodd.; der hierdurch erbrachte Nachweis der sauren Natur der Methylengruppe dieses KW-stoffes wurde jetzt durch die Darst. der *Kaliumverbindung* (II.) ergänzt. Verschmilzt man Fluoren, bezw. fluorenhaltiges

I. $\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!>CH_2$ II. $\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!>CH\cdot K$ III. $\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!>CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ IV. $\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!>CH\cdot HC<\!\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}$

Material mit Kali bei 270—290°, so bildet sich unter Entw. von Wasserdämpfen das Fluorenkalium als gelbbraune, amorphe, spröde M., die aus der Luft begierig W. u. CO_2 anzieht und durch Behandeln mit W. leicht in Kalilauge und reines Fluoren zerlegt wird. (Das sich hierauf gründende Verf. zur Gewinnung von Fluoren aus hochsd. Teerölen ist von der Aktiengesellschaft für Teer- und Erdölindustrie zum Patent angemeldet worden.) Das K-Atom der Verb. II. ist leicht austauschbar; übergiefst man grob gepulvertes Fluorenkalium mit der fünffachen Menge Toluol und fügt Benzylchlorid hinzu, so bildet sich in lebhafter Rk. *Biphenylenphenyläthan* (III.); Prismen aus Bzn., F. 149—150°; ll. in Ä., Bzl.; schwerer l. in k. Lg., A., Eg. — In kleiner Menge entsteht gleichzeitig *Dibiphenylenäthan* (IV.; Nadeln aus Toluol, F. 246—247°), das man nach GRAEBE (LIEBIG's Ann. **290**. 238; C. **96**. I. 1190) durch Verschm. von Fluoren mit Schwefel bei 230—250° bequem synthetisieren kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1659—61. 22/6. [Februar.] Erkner-Berlin.) STELZNER.

G. Kraemer u. **R. Weissgerber**, *Über das Biphenylenoxyd im Steinkohlenteer und das daraus erhältliche Biphenol.* Die festen Ausscheidungen des hochsd. Teeröles sind, wie bekannt, ein sehr kompliziertes Gemisch der verschiedenartigsten Substanzen, aus welchem nur das ziemlich niedrig sd. Acenaphten relativ leicht abzuscheiden ist. Fluoren und Phenanthren sind aus diesem Gemisch in gröfserer Menge auf direktem Wege nicht rein zu erhalten; bei dem Fluoren führt jedoch der Weg über die K-Verb. (vgl. das voranstehende Referat) zum Ziel. — Bei der Darst. von hochprozentigem Anthracen nach dem DRP. 111359 (C. **1900**. II. 605) finden sich in der Carbazolkalischmelze beträchtliche Quantitäten von Phenolen; durch fraktioniertes Fällen mit SS. hat SPILKER aus diesem Material bereits eine krystallinische Verb. $C_{12}H_{10}O_2$ abgeschieden. Letztere fand sich in weit reinerer Form jetzt in der Fluorenkalischmelze vor und liefs sich als *o-o-Biphenol*, $HO\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot OH$, erkennen. Wasserhaltige Blättchen aus W., die bei 73—75° schm. und im Exsikkator leicht verwittern; derbe Prismen vom F. 109° aus Toluol; Kp_{763}. 315°; ll. in A., Ä.; wl. in W., k. aromat. KW-stoffen; läfst sich aus der Lsg. in k. Soda durch Ä. extrahieren, andererseits aber auch der Ä.-Lsg. durch Soda entziehen; $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. tief dunkel rotviolett; giebt mit Benzoldiazoniumsalzen einen in W. wl., roten Farbstoff, der Wolle gelb färbt; mit Phtalsäureanhydrid + $ZnCl_2$ entsteht ein Phtaleïn, das sich in Alkalien mit blauvioletter Farbe l. — Diacetat, $C_{16}H_{14}O_4$. Grofse, wasserhelle Krystalle aus Xylol; F. 95°; zwl. in k. A., Ä., Bzl. — Durch Schmelzen mit $ZnCl_2$ geht das o-o-Biphenol leicht in *Biphenylenoxyd* (I.) über; F. 86—87°; Kp. 275,5 bis

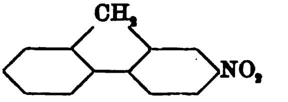
276°. — Die Angabe von HODGKINSON u. MATTHEWS, daſs dieses Oxyd beim Verschmelzen von Fluoren mit Kali entsteht, ist irrtümlich; reines Fluoren liefert kein Biphenylenoxyd. Es zeigte sich aber, daſs die rohen Fluorenfraktionen der schweren Steinkohlenteeröle das Oxyd in ähnlicher Menge enthalten müssen wie die entsprechenden Fraktionen der leichten Teeröle das analog gebaute Cumaron (III.), denn käufliches Fluoren ergab durch Schmelzen mit Ätzkali bis zu 12°/₀ Biphenol. — Eine direkte Abscheidung des Biphenylenoxyds aus dem Teeröl ist bisher nicht gelungen; ebenso wenig war eine Trennung von Fluoren durch Behandlung des Gemisches mit Oxalester in A., wodurch der in Alkali ll. Fluorenoxalester entstehen und das Oxyd ungel. zurückbleiben sollte, völlig durchführbar. — Durch 2—2½-stündiges Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 140° wird das Biphenylenoxyd in *Phenol* übergeführt; durch Verschmelzen mit Alkali bei 280—300° entstehen aus dem Oxyd reichliche Mengen o-o-Biphenol. — Durch Behandeln mit Schwefelsäure ergiebt das *Biphenylenoxyd* eine *Sulfosäure*, die, wie auch ihr Ba-Salz, sehr schön krystallisiert und recht beständig ist. — Das Rohfluoren enthält etwa 0,3°/₀ Schwefel, was auf einen Gehalt an *Diphenylensulfid* (IV.) zu deuten scheint; letztere Verb. dürfte auch die Ursache der

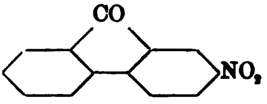
I. $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>O$ II. $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CH_2$ III. $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_2H_2 \end{matrix}\!\!>O$ IV. $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>S$

Rotfärbung sein, welche sich beim Auflösen von Rohnaphtalin, sowie käuflichem Fluoren und Phenanthren in Schwefelsäure zeigt; die durch die Kalischmelze gereinigten KW-stoffe lösen sich farblos in Schwefelsäure und sind völlig lichtbeständig. — Die erwähnten Oxyde dürften nach der Ansicht der Vff. als Furfuranderivate aus ungesättigten Oxysäuren hervorgegangen sein und in der Steinkohle vielleicht schon fertiggebildet, bezw. in Form ihrer Carbonsäuren oder anderer, leicht zerfallender Derivate vorkommen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1662—67. 22/6. [13/5.*] Erkner-Berlin.) STELZNER.

Otto Diels, *Zur Kenntnis des Fluorens (I. Mitteilung).* Das technische *Fluoren* (vgl. die beiden voranstehenden Rff.) läſst sich, im Gegensatz zum Anthracen und Phenanthren, leicht und glatt nitrieren (vgl. STRASSBURGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 107); l. man 30 g des KW-stoffes in 250 ccm Eg., fügt unter Schütteln bei ca. 50° 40 ccm Salpetersäure der D. 1,4 hinzu und erwärmt auf 80—85°, so gesteht die Fl. beim Abkühlen zu einem Brei gelblich weiſser Nadeln vom F. 153°, die fast völlig reines *2-Nitrofluoren* (I) sind. Die Reduktion zum *2-Aminofluoren*, $C_{13}H_9 \cdot NH_2$, vollzieht sich am besten in verd. A. mit Zinkstaub in Ggw. von Chlorcalcium; kompakte, büschelförmig verwachsene Nadeln aus verd. A.; F. (korr.) 130° — Chlorhydrat, glänzende unregelmäſsige Blättchen aus W. + Salzsäure; die salzsaure Lsg. färbt den Fichtenspan intensiv feuerrot. — Sulfat, wl., flimmernde, gezackte Blättchen. — *2-Diazofluorenchlorid*, $C_{13}H_9 \cdot N(:N) \cdot Cl$, bildet sich durch Zufügen von Na-Nitrit zu einer 40° warmen Suspension von salzsaurem Aminofluoren in verd. Salzsäure; tiefgelbe Nadeln mit $2H_2O$ aus W.; färbt sich bei ca. 116° bräunlich und zers. sich unter Aufschäumen bei 119—120° (korr.); l. in 40 Teilen W. von 18°; ll. in h. W., A.; unl. in Ä.; mit $HgCl_2$, H_2PtCl_6 und $K_2Cr_2O_7$ entstehen swl. gelblichweiſse, bezw. orangefarbene Doppelsalze; mit Phenolen und deren Sulfosäuren bilden sich Azofarbstoffe. — Noch schwerer l. als das Chlorid sind das Bromid und Jodid; weiſsliche verfilzte Nadeln, bezw. gelbe M. — Erwärmt man 1 Tl. des Diazochlorids mit 60 bis 70 Tln. W., bis die N-Entw. aufhört, so scheidet sich in sehr schwankender Ausbeute das *2-Oxyfluoren*, $C_{13}H_9 \cdot OH$, als bräunliche Krystallmasse ab. Flimmernde Blättchen aus W.; büschelförmig verwachsene Nadeln aus Chlf. oder 50°/₀iger Essigsäure, F. (korr.) 171°; fast unl. in k. W., Lg.; sll. in Ä., A., Aceton, h. Chlf., Eg.; aus der wss. Lsg. wird das K-Salz durch starke Kalilauge in Nädelchen gefällt. — *2-Fluoryl-*

hydrazin, $C_{13}H_9 \cdot NH \cdot NH_2$, läfst sich wie folgt mit fast quantitativer Ausbeute gewinnen: 12 g Diazofluorenchlorid werden in 500 g W. gel. und 36 g einer 40%igen, mit 33%iger Natronlauge neutralisierten Bisulfitlsg. hinzugeben. Die zuerst rotbraune, dann gelbe Fl. wird mit 500 ccm W. verd., zum Sieden erhitzt, mit 40 g Zinkstaub und 100 ccm 50%iger Essigsäure versetzt, sobald sie farblos geworden ist, filtriert u. das Filtrat noch h. mit $^1/_3$ Vol. rauchender Salzsäure vermischt. Hierbei scheidet sich das Chlorhydrat des Hydrazins in gelblich-weifsen, krystallinischen Flocken ab; die wss. Lsg. des Salzes giebt auf Ammoniakzusatz die freie Base, die man unter möglichstem Luftabschlufs abfiltriert und im Vakuum rasch trocknet. Glänzende, häufig büschelförmig angeordnete Blättchen aus A.; vierseitige rhombische Tafeln aus Chlf.; sintert bei 165°, schm. bei 170—171° (korr.); unl. in k. W., wl. in Ä. — Die aus der essigsauren Lsg. des Hydrazins durch Mineralsäuren fällbaren Salze sind in W. swl. — Chlorhydrat. Unregelmäfsige Blättchen. — Sulfat. Büschelförmig verwachsene Blättchen. — In 50%iger Essigsäure giebt das Hydrazin mit Ketoverbb. gut krystallisierende Hydrazone: *Benzaldehydfluorylhydrazon*, $C_{20}H_{16}N_2$. Gelbliche, glänzende Blättchen aus Essigester; sintert bei 182°, schm. unscharf um 188°. — *Furfurolfluorylhydrazon*, $C_{18}H_{14}ON_2$. Glänzende, bräunliche Blättchen aus Essigester; F. (korr.) 190—191°. — *Acetonfluorylhydrazon*, $C_{16}H_{16}N_2$. Bräunliche, flimmernde Täfelchen aus A.; sintert bei etwa 125°, schmilzt bei 137—138° (korr.) — *Acetessigesterfluorylhydrazon*, $C_{19}H_{20}O_2N_2$. Stark glänzende, gelbliche Nadeln aus A.; F. (korr.) 124°. — Das bisher nur durch Nitrieren des Diphenylenketons (III.) in keines-

I. 

II. 

wegs glatter Rk. erhaltene *2-Nitrofluorenon* (II.) läfst sich mit quantitativer Ausbeute durch 1-stündiges Kochen von 30 g 2-Nitrofluoren mit 102 g Na-Dichromat in 300 ccm Eg. gewinnen; glänzende, schwefelgelbe Krystalle; F. (korr.) 222—223°. — Die Reduktion führt je nach dem angewandten Mittel zu verschiedenen Prodd. Suspendiert man 10 g des Nitroketons in 600 ccm absolutem A., giebt 70 ccm konz. wss. Ammoniak hinzu und leitet $1^1/_4$ Stunde in die schwach sd. Fl. H_2S ein, so entsteht eine tiefrote Fl., die nach starkem Einengen auf Zusatz von viel W. ein Gemisch von *2-Aminofluorenon*, $C_{13}H_7O \cdot NH_2$, mit Schwefel als schmutzig violetten Krystallbrei abscheidet. Stark glänzende, tief violettrote, dicke Prismen aus A.; sintert bei 156°, schm. bei 163° (korr.) zu einer tiefroten Fl.; fast unl. in W.; swl. in PAe.; zll. in h. A., Ä., Aceton, Chlf., Eg. — Die Salze sind, im Gegensatz zur freien Base, nur hellgelb gefärbt; sie werden von W. zerlegt. — Chlorhydrat, $C_{13}H_9ON \cdot HCl$. Sternförmig gruppierte, stark glänzende Prismen; die salzsaure Lsg. färbt einen Fichtenspan intensiv feuerrot. — *Phenylhydrazon des 2-Aminofluorenons*, $C_{19}H_{15}N_3$, in alkoh. essigsaurer Lsg. dargestellt; goldgelbe, wawellitartige Krystalldrusen aus A.; sintert bei 138°, schm. nicht sehr scharf bei 148° (korr.). — Während die Kalischmelze des 4-Aminofluorenons nach GRAEBE (LIEBIG's Ann. **284**. 312) Phenanthridon (IV.) ergiebt, erhält man durch 20—25 Minuten langes Erhitzen von 3 g 2-Amino-

III. $C_6H_4{<}\overset{CO}{\underset{}{}}{>}C_6H_4$ IV. $C_6H_4{<}\overset{CO-NH}{\underset{}{}}{>}C_6H_4$ V. $C_6H_4{<}\overset{CH(OH)}{\underset{}{}}{>}C_6H_3 \cdot NH_2$

fluorenon mit 9 g Ätzkali und einigen Tropfen W. auf 260° eine *4-Aminobiphenyl-2-(oder -2')-carbonsäure*, $C_6H_5 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot COOH$, bezw. $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, spindelförmige Blättchen aus A., F. um 215°; wl. in h. W. — Das durch Diazotieren der Aminoverb. leicht erhältliche *2-Diazofluorenonchlorid*, $C_{13}H_7O \cdot N(:N) \cdot Cl$, bildet recht beständige, goldglänzende Nädelchen, die sich bei 128° zers.; swl. in k. W. —

Gab durch Verkochen mit W. *2-Oxyfluorenon*, $C_{13}H_7O \cdot OH$; alizarinrote Nadeln aus 50%iger Essigsäure; sintert von ca. 200° ab, schm. bei 210—211° (korr.), sublimiert jedoch schon vor dem Schmelzen; wl. in sd. W., k. A., Ä.; ll. in Alkalien, schwerer in Ammoniak mit weinroter Farbe. — Bei der Reduktion des 2-Nitrofluorenons mit Zinkstaub in verd. A. bei Ggw. von $CaCl_2$ färbt sich die Fl. unter B. von 2-Aminofluorenon zunächst tiefrot, wird aber nach 15—20 Minuten farblos und enthält dann *2-Amino-9-fluorenalkohol* (V.). Irisierende Nadeln aus A.; sintert bei 192°, schm. bei 200° (korr.); swl. in Ä.; zll. in h. A., Aceton, Chlf., Eg.; die tiefblaue Lsg. in konz. Schwefelsäure wird von wenig W. grün gefärbt, bei Zusatz von viel W. tritt Entfärbung und B. eines weifsen amorphen Prod. (Diaminofluorenäther?) ein. — Chlorhydrat. Dicke, zu Büscheln verwachsene Prismen; wl. in Salzsäure. — Nitrat. Sternförmig gruppierte Prismen; wl. in k. verd. Salpetersäure. — Sulfat. Prismen; zll. in h. W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1758—68. 22/6. [4/6]. I. Berliner Univ.-Lab.) Stelzner.

Joh. **Möller**, *Über die elektrolytische Reduktion des o-Nitroanthrachinons zu o-Amidoanthrachinon.* Die Reduktion erfolgte in einer in der Wärme dargestellten Lsg. von 1 g o-Nitroanthrachinon in 270 g A. und 30 g konz. Schwefelsäure mit einer Platinkathode bei 3,—3,5 Volt u. 1 Amp. auf den qdm. Die durch ein Diaphragma getrennte Anodenfl. war 10%ige Schwefelsäure, die Anode Platin, die Temperatur 50°. Es wurde o-Amidoanthrachinon in 70% der theoretischen Ausbeute erhalten. Daneben entsteht ein Farbstoff, der noch nicht isoliert ist. (Z. f. Elektrochemie **7**. 741—43. Braunschweig. Lab. f. analyt. u. techn. Chemie.) Bodländer.

W. A. H. Naylor u. **C. S. Dyer**, *Oroxylin.* Vff. beschreiben die Isolierung und Reinigung des aus Oroxylum Indicum gewonnenen *Oroxylins*, einer gelben, krystallinischen Substanz. Bei der Einw. kaustischen Alkalis entsteht als Hauptzersetzungsprod. Benzoësäure, nur bei Anwendung einer verd. Lsg. in der Kälte ist das erste Prod. Benzaldehyd. Brom wirkt ein unter B. eines Dibromderivats, Nadeln vom F. 175°, bei der Acetylierung entsteht ein Triacetylderivat, farblose Nadeln vom F. 150°. Vff. folgern aus ihren Unterss., dafs Oroxylin drei Hydroxylgruppen und einen lose gebundenen Benzolkern besitzt, und dafs ihm die Zus. $C_{19}H_{14}O_6$ zukommt. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 148. 17/6. [15/6.].) Fahrenhorst.

C. **Harries**, *Die Überführung von Pyrrol in Succindialdehydtetramethylacetal.* Aus Furan das Tetramethylacetal des Succindialdehyds in der früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 37; C. **98**. I. 448) angegeben Weise zu gewinnen, bietet gröfsere Schwierigkeiten. Besser gelingt seine Darst. auf folgendem Wege: Läfst man das von Ciamician u. Dennstedt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 534) und Zanetti (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1969; **23**. 1788) aus Pyrrol bereitete *Succindialdoxim* in ziemlich verd. methylalkoh. Lsg., die ungefähr so viel HCl-Gas enthält, wie zur B. von 2 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat ausreicht, im Eisschrank 16 Stdn. stehen, so fällt aus der hellbraunen Fl. durch absol. Ä. das (auch Salze organischer Basen enthaltende) Hydroxylaminchlorhydrat u. befreit die äth. Lsg. — am besten durch längeres Schütteln auf der Maschine — mittels Silberoxyd von der noch vorhandenen HCl, so hinterbleibt nach dem Vertreiben des gut getrockneten Ä. ein *Öl*, ein Gemisch verschiedener Körper. In diesem wurde durch wiederholte fraktionierte Dest. ein *Imidoäther des Nitrils des Halbacetals der Bernsteinsäure* nachgewiesen, ferner sind darin enthalten *Äthylendinitril*, resp. *Äthylendiimidoäther* von Pinner, deren B. aus dem Succindialdoxim sich erklären läfst gemäfs dem Schema:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot C(OCH_3)(:NH) \\ |\\ CH_2\cdot CH(OCH_3)_2 \end{array} \longleftarrow \begin{array}{l} CH_2\cdot CN \\ |\\ CH_2\cdot CH(OCH_3)_2 \end{array} \longleftarrow \begin{array}{l} CH_2\cdot CH:NOH \\ |\\ CH_2\cdot CH:NOH \end{array} \longrightarrow$$

Imidoäther des Nitrils des Halbacetals der Bernsteinsäure Succindialdoxim

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot CN \\ CH_2\cdot CN \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2\cdot C(OCH_3)(:NH) \\ |\\ CH_2\cdot C(OCH_3)(:NH) \end{array}.$$

Äthylendiimidoäther

Es gelang aber auch, beim Sättigen des in absolut wasserfreiem Ä. gel. Öles mit HCl-Gas, wodurch die basischen Anteile als krystallinische Chlorhydrate abgeschieden wurden, beim Verjagen des Ä. ein wasserfarbenes, beständiges Öl von paraldehydartigem Geruch, Kp. 182—185°, Kp_{14}. 82—84°, leicht flüchtig mit W.-, A.- u. Ätherdämpfen, zu erhalten, das Vf. als *Succintetramethylacetal*, $C_2H_4[CH(OCH_3)_2]_2$, anspricht. Durch Erwärmen mit 6 Tln. 2%ig. HCl auf 80°, dann Neutralisieren mit $NaHCO_3$, Abscheiden des Aldehyds durch Calciumchlorid und Ausäthern erhält man daraus den freien *Succindialdehyd*, farbloses Öl von heftig stechendem, önantholartigem Geruch, Kp_{12}. ca. 62—65°. Es reduziert stark FEHLING'sche Lsg. in der Kälte, giebt beim Erwärmen mit NH_3 und Essigsäure leicht die bekannte Pyrrolrk. und bildet beim Versetzen seiner wss. Lsg. mit Hydroxylaminchlorhydrat und Soda das CIAMICIAN'sche Dialdoxim, F. 173°. (Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1900**. II. 1. Hälfte. 87—89. Aachen. [18/9.* 1900.].) ROTH.

R. Stoermer u. B. Kahlert, *Über die Aufspaltung des Cumarons zum o-Oxyphenyläthylalkohol und die Synthese des Hydrocumarons.* Nach C. HARRIES (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 37; C. **98**. I. 448) wird von methylalkoh. Salzsäure das Sylvan (α-Methylfurfuran) zum Lävulinaldehyd, das Furfuran zum Tetramethylacetal des Succindialdehyds aufgespalten. Beim *Cumaron* (I.) führt diese Rk. nur zu harzigen Prodd., dagegen ist diese Substanz gegen Alkalien nicht so beständig wie KRÄMER u. SPILKER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 78) geglaubt haben. Erhitzt man 5 g Cumaron mit 10 g Kali und 20 g A. 24 Stdn. auf ca. 200°, so bildet sich eine grün fluoreszierende, eigentümlich riechende Fl., die nach dem Verd. mit W. an Ä., neben unverändertem Cumaron, einen stark riechenden Körper (wohl einen Phenoläther) und kleine Mengen eines ungesättigten KW-stoffes (?) vom Kp_{20}. 125—128° abgiebt. Säuert man die von diesen Prodd. befreite alkal. Fl. an und äthert aus, so erhält man, neben *o-Oxyphenylessigsäure* (II.), ein phenolähnlich riechendes, sich mit $FeCl_3$ blau färbendes Öl. Die Fraktion vom Kp_{25}. 185—200° desselben besteht aus *o-Oxyphenyläthylalkohol* (III.), während die niedriger sd. Anteile o-Oxystyrol, $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH_2$, oder o-Oxyphenylacetylen, $HO\cdot C_6H_4\cdot C:CH$, zu enthalten scheinen. Die Aufspaltung des Cumarons durch alkoh. Kali dürfte demnach primär zum o-Oxyphenylacetaldehyd (IV.) führen, welcher dann weiterhin gleichzeitig zum A. reduziert und zur Säure oxydiert wird:

$$\text{(I.) } C_6H_4{<}^{O}_{CH}{>}CH + H_2O = C_6H_4{<}^{OH}_{CH}{\nearrow}CH\cdot OH \longrightarrow \text{(IV.) } C_6H_4{<}^{OH}_{CH_2\cdot CHO}$$

$$2C_6H_4{<}^{OH}_{CH_2\cdot CHO} + H_2O = \text{(II.) } C_6H_4{<}^{OH}_{CH_2\cdot COOH} + \text{(III.) } C_6H_4{<}^{OH}_{CH_2\cdot CH_2\cdot OH}$$

o-Oxyphenyläthylalkohol. Dickes Öl; Kp_{12}. 168—169°; Kp_{18}. 177—178°; D^{18}. 1,1531; $n_D{}^{18}$ = 1,5575; kl. in k. W.; das Na-Salz ist in W. wl., in Natronlauge kl.; färbt sich mit $FeCl_3$ und anderen Oxydationsmitteln schön blau. — Urethan, $C_{15}H_{15}O_3N$, aus 1,4 g des Phenolalkohols u. 1,2 g Phenylcyanat durch fünfstündiges Erhitzen auf 100° erhalten, glänzende Blättchen aus verd. A.; F. 116—117°. — Durch Erhöhen der Phenylcyanatmenge bildet sich das Doppelurethan $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$; filzige, glänzende Nadeln aus verd. A. oder Essig-

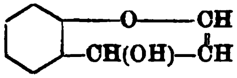
säure; F. 130°. — Leitet man in eine mit $ZnCl_2$ versetzte alkoh. Lsg. des o-Oxyphenyläthylalkohols HBr ein, so entsteht das *o-Oxyphenyläthylbromid*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$, als ein auch im Vakuum nicht unzers. destillierbares Öl. Durch gelindes Erwärmen mit W. geht das Bromid in *Hydrocumaron*, $C_6H_4{<}{}^{O}_{CH_2}{>}CH_2$, (ALEXANDER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 2409; C. **92**. II. 363) über. — *o-Äthoxyphenyläthylalkohol*, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, wird durch vierstündiges Kochen des A. (III.) mit Jodäthyl in Na-Äthylatlsg. gewonnen; lauchartig riechendes Öl; Kp_{14}. 136—137°. — Urethan, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Glänzende Schuppen aus verd. Essigsäure oder Methylalkohol; F. 66°; giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Fl. kleine Mengen Äthylsalicylsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1806—11. 22/6. [Mai.] Chem. Inst. Rostock.) STELZNER.

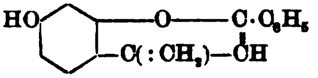
G. Krämer und **A. Spilker**, *Unlösliches Cumaron- und Indenharz.* Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf *Cumaron* (I.) entsteht unter anderem ein unl. und unschm. Körper, der anfangs (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 81), obwohl es nicht gelang, ihn schwefelfrei und in analysierbarer Form zu erhalten, als ein *polymeres Cumaron* aufgefaßt wurde. Diese Ansicht wurde später (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2258; C. **1900**. II. 863) durch das Ergebnis einer Analyse bestätigt, welche auf die Formel $(C_8H_6O)_x$ stimmende Werte ergab. — Wie sich jetzt jedoch herausgestellt

$$\text{I. } C_6H_4{<}{}^{O}_{CH}{>}CH \qquad \text{II. } C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{CH}{>}CH$$

hat, lief bei der betreffenden Analyse eine Materialverwechselung unter: an Stelle des unl. wurde ein l. Cumaronharz analysiert. — Kontrollverss. haben nunmehr ergeben, daß das unl., mit W., A., Ä., Bzl. gut ausgewaschene Harz stets einen erheblichen Schwefelgehalt (gef. 8,5—9,94% S) aufweist und demnach, der Ansicht STOERMER's (LIEBIG's Ann. **312**. 269; C. **1900**. II. 1071) entsprechend, eine komplizierte Schwefelverb. des Cumarons darstellt (vielleicht das Cumaronsulfon, $C_8H_5O \cdot SO_2 \cdot C_8H_5O$, welches in reiner Form 10,72% S enthalten würde). Bei der trockenen Dest. zers. sich das unl. Cumaronharz unter Entw. von SO_2, H_2S, S und brennbaren Gasen; hierbei geht, neben W., ein öliges Prod. über, und es hinterbleibt ein bedeutender, fast ganz aus Coke bestehender Rückstand. Die Unters. des Destillats aus dem unl. Harz ergab qualitativ etwa die gleichen Prodd. (Cumaron, Phenol, anscheinend auch Äthylphenol, o-Kresol und Äthylbenzol), wie sie aus dem l. Harz gewonnen werden. — Ein reines *Inden* (II.) giebt bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure kein unl. Harz; das früher beschriebene S-haltige Prod. dürfte mit dem obigen unl. Cumaronharz identisch gewesen sein; seine Entstehung wäre dann lediglich den Verunreinigungen des Indens (Cumaron und besonders Methylcumaron) zuzuschreiben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1887—89. 22/6. [12/6.] Erkner-Berlin.) STELZNER.

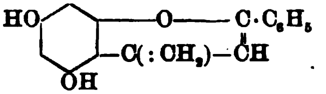
Carl Bülow u. **Hermann Wagner**, *Über Derivate des 1,4-Benzopyranols, der Muttersubstanz einer neuen Klasse von Farbstoffen. II.* Die Vff. haben in der ersten Abhandlung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1189; C. **1901**. I. 1326) Kondensationsprodd. aus mehrwertigen Phenolen (Resorcin, Phloroglucin, Pyrogallol) u. Acetylaceton beschrieben, welche Anhydroderivate des hypothetischen 1,4-Benzopyranols (Formel I.)

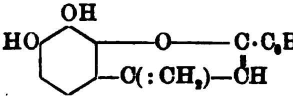
I. 

II. 

darstellen. Neuerdings haben die Vff. mit Benzoylaceton die entsprechenden Kondensationsprodd. dargestellt. Bei der Aufspaltung durch Alkalien liefern diese Verbb. einerseits Acetophenon u. andererseits Resacetophenon, Phloracetophenon oder Gall-

acetophenon, je nachdem Resorcin, Phloroglucin oder Pyrogallol zur Kondensation verwandt worden war. Den Verbindungen kommen daher die Konstitutionsformeln II., III. und IV. zu, und es ergiebt sich, daſs bei Vereinigung des Benzoylacetons mit geeigneten Phenolen zu Benzopyranolderivaten der Phenylrest regelmäſsig in o-Stellung zum Ringsauerstoff, die Methylgruppe aber zu ihm in p-Stellung tritt.

III. 

IV. 

Die Kondensationsprodd. besitzen, wie die früher beschriebenen, Farbstoffcharakter und bilden mit Halogenwasserstoff salzartige Verbb., die in verd. Lsg. dissociieren; etwas beständiger sind die Pikrinsäureverbb. Das Acetylderivat des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-oxy-1,4-benzopyranols existiert in zwei physikalisch verschiedenen Modifikationen, einer weiſsen, amorphen, ll. und einer braunroten, krystallinischen, schwer l. Form. Ähnliche dimorphe Erscheinungen zeigt auch das Methylierungsprod.; durch Methylierung mittels Dimethylsulfats in alkal. Lsg. entsteht ein amorphes, farbloses Prod.; dagegen erzeugt Jodmethyl eine grünglänzende, schwerl., krystallinische Verb.

Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-oxy-1,4-benzopyranolchlorhydrat, $C_{16}H_{12}O_2 \cdot HCl + H_2O$. B. Man löst 11 g Resorcin und 16,2 g Benzoylaceton in 60 ccm Eg. u. leitet unter Kühlung trockenes HCl-Gas ein. Nach einer Stunde wird mit W. verd., das ausgeschiedene Chlorhydrat abgesaugt u. aus 150—200 ccm angesäuertem, 40%igem A. umkrystallisiert; bei raschem Abkühlen krystallisiert das Salz mit 1 Mol. Krystallwasser in gelben Nadeln. Es wird durch W. teilweise dissociiert; in angesäuertem A. löst es sich leicht, ist sonst aber wl. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist gelblich und zeigt blaugrüne Fluorescenz. Aus der angesäuerten alkoholisch-wss. Lsg. fällt Natriumacetat die *Base* $C_{16}H_{12}O_2$ in roten, amorphen Flocken. Pikrinsäureadditionsprod., $C_{16}H_{12}O_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$; prismatische Krystalle, wl. in A. — *Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-acetoxy-1,4-benzopyranol*, $C_{18}H_{14}O_3$. a. Die weiſse amorphe Modifikation entsteht, wenn man das Chlorhydrat unterhalb 30° in überschüssiger Kalilauge löst und unter Schütteln tropfenweise Essigsäureanhydrid hinzufügt. Die Verb. sintert bei 155—160° zu einer braunen Masse; sie ist ll. in organischen Mitteln auſser Lg. Beim Kochen mit Essigsäure und Essigsäureanhydrid geht sie in die krystallinische Modifikation über. — b. Die krystallinische Modifikation entsteht beim Kochen von 2 g Chlorhydrat mit einer Mischung von 2 g wasserfreiem Natriumacetat, 3 g Essigsäureanhydrid u. 10 g Eg. Die Verb. krystallisiert aus Nitrobzl. in Blättchen, die im gebrochenen Lichte eine braune Farbe, im reflektierten einen dunkelgrünen, metallischen Schimmer haben. Sie sintert erst über 300°, ist in den meisten Lösungsmitteln unl., wird aber von siedendem Anilin, Nitrobenzol u. Pyridin aufgenommen. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure zeigt gelbgrüne Fluorescenz. — *Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-methoxy-1,4-benzopyranol*, $C_{17}H_{14}O_2$. a. Amorphe Modifikation. B. Man löst das Chlorhydrat der Farbstoffbase in angesäuertem W., kühlt ab, versetzt mit überschüssiger Natronlauge und fügt unterhalb 30° Dimethylsulfat hinzu. Die Verb. wird aus Aceton durch A. in weiſsen Flocken gefällt. Sie ist ll. in organ. Mitteln auſser Lg. und k. A.; sie sintert bei 120—125° zu einem braunen Harz zusammen. — b. Die krystallinische Modifikation entsteht, wenn 2 g des Chlorhydrats in 20 ccm Methylalkohol mit 3,1 g einer 10%igen methylalkoh. Na-Lsg. und 1 g CH_3J im Rohr 6 Stdn. auf 100—110° erhitzt werden. Lange Nadeln aus Methylalkohol, die im durchfallenden Lichte braune Farbe, im reflektierten dunkelgrünen Metallglanz zeigen. L. in siedendem Anilin, Nitrobenzol, Pyridin, sonst wl. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure zeigt gelbgrüne Fluorescenz Die Verb. sintert bei 260—261°.

— *2-Phenyl-4-methyl-7-oxybenzopyran*, $HO\cdot C_6H_3<{O\text{———}C\cdot C_6H_5 \atop CH(CH_3)\text{—}CH}$. B. Durch Reduktion des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-oxy-1,4-benzopyranolchlorhydrats mit Zink u. Salzsäure. Gelblichweißes, amorphes Pulver, in trockenem Zustande beständig, in feuchtem Zustande leicht oxydierbar. Sintert bei 155—160°. Unl. in Lg., sonst ll. In Ätzalkalien farblos l. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist farblos, zeigt aber grüngelbe Fluorescenz. Das *Acetylderivat*, $C_{18}H_{16}O_3$, ist amorph, sintert bei 115 bis 120° und ist in organ. Mitteln ll. — *Anhydro-2-phenyl-4-methyl-5,7-dioxy-1,4-benzopyranolchlorhydrat*, $C_{16}H_{12}O_3\cdot HCl + H_2O$. B. Aus Phloroglucin u. Benzoylaceton in Eg.-Lsg. durch HCl-Gas. Orangerote Nadeln, die sich zwischen 200 und 250° schwärzen. Wl. in angesäuertem A., sonst unl. in organ. Mitteln. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure fluoresziert nicht. Die *Base* $C_{16}H_{12}O_3$, aus dem Chlorhydrat mittels Kaliumacetats erhalten, bildet ein rotbraunes, amorphes Pulver; wl. in A., unl. in Lg.; sonst ll. *Pikrinsäureverbindung*, $C_{16}H_{12}O_3\cdot C_6H_3O_7N_3$; orangerote Nadeln. — *Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7,8-dioxy-1,4-benzopyranolchlorhydrat*, $C_{16}H_{12}O_3\cdot HCl$. B. Aus Pyrogallol u. Benzoylaceton in Eg.-Lsg. durch HCl. Rotbraunes Krystallpulver, aus rhombischen Täfelchen bestehend. Wl. in angesäuertem W. und A., sonst unl. in organ. Mitteln. Reines W. bewirkt Dissociation. Konz. Schwefelsäure löst mit hellgelber Farbe ohne Fluorescenz. Die *Base* $C_{16}H_{12}O_3$ bildet ein schwarzes, krystallinisches Pulver, welches mit violetter Farbe in Aceton, A., Chlf., Nitrobenzol u. Pyridin, mit bordeauxroter in Eg. l. ist. Pikrinsäureverb., $C_{16}H_{12}O_3\cdot C_6H_3O_7N_3$; dunkelviolette, hexagonale Tafeln. Das *Acetylderivat*, $C_{20}H_{16}O_5$, aus dem Chlorhydrat durch Kochen mit Eg., Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat dargestellt, krystallisiert aus Nitrobenzol in rotbraunen, rechteckigen Blättchen mit grünem Metallglanz, l. in Nitrobenzol, Anilin, Pyridin, sonst swl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1782—1804. 22/6. [1/6.] Tübingen. Univ.-Lab.) PRAGER.

D. Vorländer u. B. Drescher, *Acylderivate der Indoxylsäure und des Indoxyls.* Durch Schütteln der alkal. Lsg. oder durch Erhitzen der trockenen Indoxylsäureester mit Essigsäureanhydrid entstehen *Monoacetindoxylsäureester*, welche entweder nach Formel I. oder nach Formel II. konstituiert sind. Der *Methylester*, $C_{12}H_{11}O_4N$, schm. bei 143—144°, der *Äthylester*, $C_{13}H_{13}O_4N$, bei 136°. Durch Kochen dieser Ester mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat bilden sich die *Diacetylverbindungen* (Formel III.), welche bei 83—84°, bezw. 82° schm. — *Monobenzoylindoxylsäuremethylester*, $C_{17}H_{13}O_4N$, krystallisiert aus Methylalkohol in Nadeln vom F. 160°, der entsprechende *Äthylester*, $C_{18}H_{15}O_4N$, schm. bei 163°. — Beim Erwärmen von Indoxylsäureäthylester mit Phenylcyanat entsteht die bei 187—189° schm. *Verb.* $C_{18}H_{16}O_4N_2$, welche beim Kochen mit A. Indoxylsäureester zurückbildet und daher wahrscheinlich nach Formel IV. konstituiert ist.

I. $C_6H_4<{NH\text{———} \atop C(O\cdot Acyl)}>C\cdot CO_2R$ II. $C_6H_4<{N(Acyl) \atop CO\text{——}}>CH\cdot CO_2R$

III. $C_6H_4<{N(Acyl)\text{—} \atop C(O\cdot Acyl)}>C\cdot CO_2R$ IV. $C_6H_4<{NH\text{————————} \atop C(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)}>CO_2\cdot C_2H_5$.

Die Monoacylderivate der Indoxylsäure enthalten die Acylgruppe wahrscheinlich an Stickstoff gebunden; man erhält dieselben Acylverbb. gleichviel ob die Acylierung in Ggw. oder Abwesenheit von Alkalien ausgeführt wird. *Monoacetindoxylsäure*, $C_{11}H_9O_4N$, schm. gegen 175° unter Zers.; die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ dunkelrot gefärbt. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid spaltet sich CO_2 ab unter B. von Diacetylindoxyl. *Monopropionylindoxylsäure*, $C_{12}H_{11}O_4N$, schm. bei 163°, *Monobenzoylindoxylsäure*, $C_{16}H_{11}O_4N$, bei 196°.

Das Indoxyl liefert je nach der Art der Acylierung zwei verschiedene Mono-

acylverbb. *N-Acetylindoxyl*, $C_{10}H_9O_2N$, bildet sich beim Stehen einer Lsg. von Indoxyl in Essigsäureanhydrid; es krystallisiert aus W. in Nadeln oder Spießen vom F. 136°. — *O-Acetylindoxyl*, $C_{10}H_9O_2N$, entsteht bei Einw. von Essigsäureanhydrid auf eine alkal. wss. Indoxyllsg.; Blättchen, F. 126°. — *N-Nitroso-O-acetylindoxyl*, $C_{10}H_8O_3N_2$, krystallisiert in gelben Nadeln vom F. 83°. — *Diacetylindoxyl* entsteht aus der N-Acetylverb. durch Essigsäureanhydrid oder aus der O-Acetylverb. durch Essigsäureanhydrid und Na-Acetat.

Aus Indigweiſs erhielten die Vff. bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf die alkal. Lsg., wie aus Essigsäureanhydrid u. freiem Indigweiſs die gleiche *Diacetylverb.* $C_{20}H_{16}O_4N_2$, welche mit der von Liebermann u. Dickhuth (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 4130) beschriebenen identisch ist. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird sie in das bei 258° schm. *Tetraacetylindigweiſs*, $C_{24}H_{20}O_6N_2$, verwandelt. — *Dipropionylindigweiſs*, $C_{22}H_{20}O_4N_2$, schm. bei 218° unter Zers., *Dibenzoylindigweiſs*, $C_{30}H_{20}O_4N_2$, zers. sich gegen 240°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1854—60. 22/6. [10/6.] Halle. Univ.-Lab.) Prager.

Physiologische Chemie.

Adrian u. Trillat, *Über eine Pseudoagaricinsäure.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 636—38; C. **1901**. I. 466.) Düsterbehn.

M. Nencki und **L. Marchlewski**, *Zur Chemie des Chlorophylls: Abbau des Phyllocyanins zum Hämopyrrol.* Nach Verss. von Nencki u. Zaleski (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 997; C. **1901**. I. 1202) läſst sich das Hämatoporphyrin durch HJ + PH_4J zum *Hämopyrrol*, $C_8H_{13}N$, reduzieren, welches höchstwahrscheinlich ein Isobutylpyrrol oder Methylpropylpyrrol ist. — Dieselbe Base wurde jetzt auch auf dem gleichen Wege aus dem *Phyllocyanin*, einer der Muttersubstanzen des Phylloporphyrins u. mithin einem der nächsten Derivate des Chlorophylls, erhalten; hierdurch ist ein neuer Beweis für die engen Beziehungen des Blutfarbstoffs zum Blattfarbstoff erbracht. — Das Phyllocyanin wurde durch Überführung in sein Zinkcarbonatdoppelsalz, welches durch SS. leicht spaltbar ist, gereinigt u. dann mit Kupferacetat verbunden. In der so gewonnenen Kupferverb. ist das Metall ebensowenig wie das Eisen im Hämin durch die gewöhnlichen Reagenzien nachweisbar. 2 g derselben wurden in 35 g HJ (D. 1,96) + 35 g Eg. gel. und mit 12 g PH_4J reduziert. Das Filtrat von einem gelben amorphen Nebenprod. gab mit $HgCl_2$ das Hämopyrrolquecksilberdoppelsalz $(C_8H_{12}N)_2Hg + 4HgCl_2$ und färbte sich an der Luft rosarot unter B. von Urobilin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1687—90. 22/6. [28/5.] Akadem. der Wiss. Krakau; Krakau-St. Petersburg.) Stelzner.

Georg Heyl, *Über einen Gerbstoff der Sequoia gigantea Porr.* — Der in den Zapfen der in Californien einheimischen gröſsten Conifere abgelagerte Gerbstoff bildet eine rotbraune M., welche durch Lösen in k. absolutem A. und Eindampfen des Filtrats bei 30—40° gereinigt werden kann. Ganz rein, als hellrötlichbraunes Pulver, erhält man den Gerbstoff durch tropfenweises Eingieſsen seiner blutroten alkoh. Lsg. in absoluten Ä. und rasches Trocknen des mit wasserfreiem Ä. gewaschenen Nd. Zus. $C_{21}H_{20}O_{10}$, l. in W. (Lsg. wird bald trübe), l. in Alkalien, NH_3 u. kohlensauren Alkalien mit rotbrauner Farbe, unl. in Ä., Chlf., PAe., Lg., Eg. und Bzl.; giebt mit $FeCl_4$ braunschwarzen Nd. — *Bromprod.* $C_{21}H_{15}Br_5O_{10}$, braunrotes Pulver, l. in A., Eg., Aceton, unl. in Ä., Lg., Chlf., Bzl., CS_2, swl. in W., l. in ätzenden u. kohlensauren Alkalien. — *Acetylderivat*, $C_{21}H_{14}O_{10}(C_2H_3O)_6$, bräunlichweiſses Pulver, unl. in W., A., Ä., PAe., Bzl., l. in Eg., Chlf., Essigäther. — *Benzoylverb.*, $C_{21}H_{14}O_{10}\cdot(C_6H_5CO)_6$, fleischfarbenes Pulver, swl. in W., A., CS_2, Bzl., ll. in w. Eg., Aceton,

Chlf. — Der Sequoiagerbstoff giebt mit Ca-, Mg-, Ba-, Cu-, und Pb-Salzen salzartige Ndd. Beim Erhitzen desselben auf ca. 200° (in Glycerinlsg.) entsteht Pyrogallol, beim Kochen mit verd. H_2SO_4 hauptsächlich *Phlobaphen*, (braunes in W., Ä., Chlf. unl., in A. und Alkalien rotbraun l. Pulver) neben Gallussäure und Zucker. Die Lsg. des Gerbstoffs in verd. Kalilauge giebt mit HCl anhydridartige braune Ndd. — *Tannoformverb.* des Gerbstoffs, $(C_{21}H_{18}O_{10})_2CH_2$, scheidet sich aus konz. Lsg. mit 40%ig. Formaldehyd gallertartig, aus verd. Lsg. auf Zusatz von HCl in fleischfarbenen Flocken ab; in fast allen Lösungsmitteln unl. — (Pharm. Centr.-H. **42**. 379—90. 20/6. [30/5.] Darmstadt. Chem. Inst. der techn. Hochschule.) v. Soden.

G. André, *Über die Anfänge der Keimung und die Aufnahme des Schwefels und Phosphors während dieser Periode.* Sobald beim Keimen eines Samens die organische Substanz desselben abnimmt, entzieht der Samen dem Boden Mineralstoffe. Man wird also nur dann genau die Schwankungen der organischen Substanz während des Keimprozesses verfolgen können, wenn man das Gewicht der Asche von dem Gesamtgewicht der Trockensubstanz abzieht. Der Keimprozeſs ist beendigt, wenn das Minimum des Trockengewichtes der organischen Substanz erreicht ist. In diesem Augenblick ist das Gewicht der Asche der Samen (spanische Bohnen) auf das 1,6fache gestiegen. Die Menge der organischen Substanz nimmt jetzt wieder rasch zu, ebenso steigt der Gehalt an Mineralstoffen bedeutend. Der Gesamtschwefel nimmt von Beginn der Keimperiode an stetig zu, er ist in dem Augenblick, wo die Pflanze das ursprüngliche Samengewicht wieder erhalten hat, auf das $2^1/_2$fache gestiegen. Der P in Form von Phosphat nimmt gleichfalls während der Keimperiode zu, der Gesamtphosphor dagegen erst dann, wenn auch der N-Gehalt wächst. Wegen der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1577—79. [24/6.*].) Düsterbehn.

Adolf Mayer, *Bedingungen des Entstehens der Eiweiſsstoffe in der Pflanze.* Vf. beleuchtet den physiologisch-ökonomischen Wert der Eiweiſsstoffe, sowie die bei dem Problem der Eiweiſsgenese auftretenden Fragen und berichtet über Verss., welche die durch Düngung zu ermöglichende Steigerung der Eiweiſssynthese bei einigen gewöhnlichen Ackerbaugewächsen verdeutlichen sollten. In früheren Verss. war bei jungem Roggen durch starke Salpeterdüngung eine starke Steigerung der Roheiweiſses beobachtet worden. Die Ergebnisse der neueren mit Roggen, Erbsen und Hafer angestellten Verss., bei denen neben reichlicher mineralischer Düngung allmählich bis zu sehr starken Gaben gesteigerte N-Düngung (Ammoniumnitrat, bezw. Chilesalpeter) angewendet wurde, zeigten bei intensiver N-Düngung starke Steigerung des Roheiweiſses, schwache Steigerung des Reineiweiſses und Anhäufung von unverarbeitetem Stickstoff und führen Vf. zu der Folgerung, daſs die Eiweiſserzeugung durch N-Düngung nicht über eine gewisse naheliegende Grenze gesteigert werden kann. Nahe bei dieser Grenze werden die N-haltigen Düngemittel nicht mehr genügend assimiliert, und auſserdem ist die Werterhöhung des Düngestickstoffs bei der „Eiweiſswerdung" keineswegs eine sehr hohe. Vf. sieht die Lösung der N-Frage daher eher in der Verbilligung des Düngestickstoffs, die einerseits in billigen Fabrikationsweisen von N-Verbb. aus freiem Stickstoff, andererseits in Gewächsen gesucht werden muſs, die diese Synthese intensiv besorgen und gleichzeitig Futtergewächse sind. (Landw. Ver.-Stat. **55**. 453—61. [Jan. 1901.] Wageningen. Reichs-Vers.-Stat.). Mach.

Maurice Nicloux, *Über die Gegenwart von Kohlenoxyd in Blut von Neugeborenen.* Vf. fand im Blute Neugeborener pro 100 ccm Blut 0,11 ccm CO (Mittel von 10 Bestimmungen). Diese Thatsache bestätigt nicht allein die früheren Beobachtungen des Vf.'s bezüglich des V. von CO im Blut, sondern bringt auch die endgültige Ent-

scheidung der Frage, ob dieses CO des Blutes aus der Luft stamme, oder ob es als ein n. Prod. des Organismus zu betrachten sei. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1501—4. [17/6.*].) Düsterbehn.

Stassano u. **P. Bourcet**, *Über die Gegenwart und Ablagerung des Jods in den Leukocyten, des normalen Blutes*. Vff. vermochten experimentell nachzuweisen, daſs das Jod des Blutes ausschlieſslich in den Leukocyten enthalten ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1587—89. [24/6.*].) Düsterbehn.

H. J. Bing u. **V. Ellermann**, *Zur Mikrochemie der Markscheiden*. In frischen Nervenfasern färbt Methylenblau bekanntlich die Markscheiden nicht, nur die Axencylinder; nach Behandlung mit Fixierungsmitteln färben sich aber auch die Markscheiden. Diese Färbung beruht nach den Vff. auf der Anwesenheit eines durch A. und w. Aceton extrahierbaren Stoffes. Derselbe könnte vielleicht Lecithin sein, da letzteres mit Methylenblau eine Verb. zu geben scheint. Hiergegen spricht indessen, daſs der färbbare Stoff durch Ä. nicht extrahiert werden kann, sowie noch mancher andere Umstand. Sichere Aufschlüsse über die Natur des färbbaren Stoffes konnten nicht erhalten werden. (Arch. f. Anat. Physiol. (His-Engelmann). Physiol. Abt. **1901**. 256—60. [13/6. Kopenhagen. Physiol. Lab. der Hochschule f. Veterinärwesen und Landwirtschaft.) Burian.

Otto Neubauer, *Über Glucuronsäurepaarung bei Stoffen der Fettreihe*. Außer zahlreichen aromatischen Verbindungen werden bekanntlich auch die tertiären Alkohole der Fettreihe (Thierfelder und Mering, Ztschr. physiol. Ch. **9**. 511) im Organismus des Kaninchens (nicht aber des Hundes) mit Glucuronsäure gepaart. Vf. untersuchte nun noch einige andere Gruppen von aliphatischen Verbb. in dieser Richtung. Vorhandensein von gepaarten Glucuronsäuren im Harn wurde stets dann angenommen, wenn der letztere Linksdrehung zeigte, die nach dem Kochen mit verd. H_2SO_4 im Einschmelzrohr in Rechtsdrehung überging oder beträchtlich abnahm, und wenn die linksdrehende Substanz durch basisches Bleiacetat (+ NH_3) fällbar war; wenn ferner der Harn vor der Spaltung Fehling's Lsg. nicht reduzierte und keine Tollens'sche Orcinrk. gab, dagegen beide Rkk. nach der Spaltung mit H_2SO_4 lieferte. Mittels dieses Verf. wurde nachgewiesen, daſs die sekundären Alkohole der Fettreihe und in geringerem Umfang auch die primären aliphatischen Alkohole (auſser dem Methylalkohol und den hochmolekularen Alkoholen) im Tierkörper Glucuronsäurepaarung eingehen. Auch bei einzelnen mehratomigen Alkoholen (z. B. α-Propylenglykol) findet eine solche statt, bei anderen dagegen (Glycerin) wieder nicht. Sämtliche aliphatische Ketone, sowie das Acetophenon, erfahren im Tierkörper eine partielle Paarung mit Glucuronsäure nach vorausgehender Reduktion zu den entsprechenden sekundären Alkoholen. Das Statthaben dieser Reduktion ergiebt sich aus Folgendem: Spaltet man die nach Ketondarreichung ausgeschiedenen gepaarten Glucuronsäuren durch Kochen des Harnes mit verd. H_2SO_4, so giebt das Destillat nicht direkt, sondern erst nach Oxydation mit H_2SO_4 und Kaliumdichromat Ketonrkk. Bei den Aldehyden lieferten die Verss. zweifelhafte Resultate. — Von den hydrocyklischen Verbb. ist für die Campherarten, für das Pinen und Menthol Glucuronsäurepaarung bereits festgestellt. Nach dem Vf. findet sich dieselbe aber auch bei dem l-Menthon und dem Menthen. — Da der normale Harn nur sehr wenig gepaarte Glucuronsäuren (noch dazu mit aromat. Paarlingen) enthält, so können die vom Vf. unters. Alkohole und Ketone im Stoffwechsel nicht als intermediäre Prodd. entstehen. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **46**. 133—54. 27/6. Prag. Pharmakol. Inst. der deutschen Univ.) Burian.

W. Caspari, *Ein Beitrag zur Frage der Ernährung bei verringerter Eiweiſs-*

zufuhr. Vf. untersuchte an sich selbst den Stoffwechsel bei herabgesetzter Eiweiſszufuhr. Er konnte sich mit einer Kost, durch die dem Organismus täglich 13,26 g N zugeführt wurden, völlig im N-Gleichgewicht halten, mit 10,11 g N pro Tag dagegen nicht mehr, obzwar die gebotene Gesamtkalorienmenge vollständig genügte. Dies Resultat steht in einem gewissen Widerspruch zu den Versuchsergebnissen von Klemperer, Kumagawa und besonders Sivén, welche sämtlich das Eiweiſsminimum viel niedriger fanden. Der Eiweiſsmindestbedarf scheint also bei verschiedenen Menschen innerhalb sehr weiter Grenzen zu schwanken. (Arch. f. Anat. Physiol. (His-Engelmann). Physiol. Abt. **1901**. 323—37. 13/6. Berlin. Tierphysiol. Lab. d. landwirtschaftl. Hochschule). Burian.

A. Loewy, *Beiträge zum Stoff- und Energieumsatz des Menschen.* In Gemeinschaft mit **Franz Müller** bestimmte Vf. an sich selbst und an dem ersteren den Stoff- und Energieumsatz bei Ruhe, d. h. bei gewöhnlicher Laboratoriumsthätigkeit und bei Muskelarbeit, die in Form gröſserer Märsche geleistet wurde. Hierbei zeigte sich die Resorption der Nahrung, besonders des N-haltigen Materials während der Marschperiode gegenüber den Ruhetagen wesentlich erhöht. Ferner stellte sich, obzwar in der Nahrung nur wenig N gereicht wurde, mit welchem an den Ruhetagen bloſs eben das N-Gleichgewicht hergestellt werden konnte, doch in der Arbeitsperiode ein entschiedener N-Ansatz ein. Die Muskelarbeit steigert offenbar im Muskel selbst die Assimilationsprozesse, im N-freien Material die Dissimilationsvorgänge. — Durch die Schweiſsdrüsen wurden nicht zu vernachlässigende Mengen von N ausgeschieden. Von dem während des Marsches seitens der Haut abgegebenen W. wurden 16,7 bis 91,3 % in der Kleidung festgehalten und somit für die Zwecke der Wärmeregulation unbrauchbar gemacht. — Als beiläufiger Befund ergab sich bei einem an Zuntz ausgeführten Vers., daſs Somatose sehr schlecht ausgenützt wird und Tage lang unresorbiert im Darme bleibt. (Arch. Anat. Phys. (His-Engelmann). Physiol. Abt. **1901**. 299—322. 13/6. Berlin. Tierphysiolog. Lab. d. landwirtschaftl. Hochschule.) Burian.

G. Gamel, *Die Ausscheidung der Sauerstoffverbindungen des Phosphors.* Während die unl. Metaphosphate und das Guajakolphosphat nach innerer Einnahme den Verdauungstrakt unverändert passieren und mit den Fäces ausgeschieden werden, werden die unterphosphorigsauren Salze vollständig als solche und die phosphorigsauren Salze zum Teil als solche, zum Teil als Phosphate im Harn eliminiert. Die l. Metaphosphate, die Pyrophosphate und die Orthophosphate gehen zum Teil in die Fäces, zum anderen Teil als Alkaliphosphate in den Harn über. Der P des Guajakolphosphits erscheint gänzlich als Phosphit im Harn. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **39**. 302—3. 22/6.) Burian.

Manfred Bial, *Ist die Zuckerbildung in der Leber eine Funktion diastatischer Enzyme oder vitaler Thätigkeit der Leberzellen?* Aus den verschiedensten bisher bekannt gewordenen Erfahrungen sucht Vf. abzuleiten, daſs für die Zuckerbildung in der überlebenden Leber, sowie in der Leber des lebenden Tieres die Annahme einer enzymatischen Umwandlung des Leberglykogens durch das diastatische Lymphferment die einfachste Erklärung bildet. (Arch. Anat. Phys. (His-Engelmann). Physiol. Abt. **1901**. 249—55. 13/6.) Burian.

F. Blumenthal u. **J. Wohlgemuth**, *Über Glykogenbildung nach Eiweiſsfütterung.* Vff. haben die Unterss. von Schöndorff u. Offergeld (Pflüger's Arch. **82**. 60; C. **1900**. II. 921) einer Nachprüfung unterzogen, einmal mit einem Eiweiſskörper, aus dem sich weder durch Kochen mit SS., noch nach vorhergegangener Verdauung ein Kohlehydrat abspalten läſst, nämlich mit einem Leimpräparat, dem Gluton. Zwei Verss. damit an Fröschen ergaben nach Leimfütterung keinen Ansatz

scheidung der Frage, ob dieses CO des Blutes aus der Luft stamme, oder ob es als ein n. Prod. des Organismus zu betrachten sei. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1501—4. [17/6.*].) DÜSTERBEHN.

Stassano u. **P. Bourcet**, *Über die Gegenwart und Ablagerung des Jods in den Leukocyten, des normalen Blutes.* Vff. vermochten experimentell nachzuweisen, daſs das Jod des Blutes ausschlieſslich in den Leukocyten enthalten ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1587—89. [24/6.*].) DÜSTERBEHN.

H. J. Bing u. **V. Ellermann**, *Zur Mikrochemie der Markscheiden.* In frischen Nervenfasern färbt Methylenblau bekanntlich die Markscheiden nicht, nur die Axencylinder; nach Behandlung mit Fixierungsmitteln färben sich aber auch die Markscheiden. Diese Färbung beruht nach den Vff. auf der Anwesenheit eines durch A. und w. Aceton extrahierbaren Stoffes. Derselbe könnte vielleicht Lecithin sein, da letzteres mit Methylenblau eine Verb. zu geben scheint. Hiergegen spricht indessen, daſs der färbbare Stoff durch Ä. nicht extrahiert werden kann, sowie noch mancher andere Umstand. Sichere Aufschlüsse über die Natur des färbbaren Stoffes konnten nicht erhalten werden. (Arch. f. Anat. Physiol. (HIS-ENGELMANN). Physiol. Abt. **1901**. 256—60. [13/6. Kopenhagen. Physiol. Lab. der Hochschule f. Veterinärwesen und Landwirtschaft.) BURIAN.

Otto Neubauer, *Über Glucuronsäurepaarung bei Stoffen der Fettreihe.* Auſser zahlreichen aromatischen Verbindungen werden bekanntlich auch die tertiären Alkohole der Fettreihe (THIERFELDER und MERING, Ztschr. physiol. Ch. **9**. 511) im Organismus des Kaninchens (nicht aber des Hundes) mit Glucuronsäure gepaart. Vf. untersuchte nun noch einige andere Gruppen von aliphatischen Verbb. in dieser Richtung. Vorhandensein von gepaarten Glucuronsäuren im Harn wurde stets dann angenommen, wenn der letztere Linksdrehung zeigte, die nach dem Kochen mit verd. H_2SO_4 im Einschmelzrohr in Rechtsdrehung überging oder beträchtlich abnahm, und wenn die linksdrehende Substanz durch basisches Bleiacetat ($+ NH_3$) fällbar war; wenn ferner der Harn vor der Spaltung FEHLING's Lsg. nicht reduzierte und keine TOLLENS'sche Orcinrk. gab, dagegen beide Rkk. nach der Spaltung mit H_2SO_4 lieferte. Mittels dieses Verf. wurde nachgewiesen, daſs die sekundären Alkohole der Fettreihe und in geringerem Umfang auch die primären aliphatischen Alkohole (auſser dem Methylalkohol und den hochmolekularen Alkoholen) im Tierkörper Glucuronsäurepaarung eingehen. Auch bei einzelnen mehratomigen Alkoholen (z. B. α-Propylenglykol) findet eine solche statt, bei anderen dagegen (Glycerin) wieder nicht. Sämtliche aliphatische Ketone, sowie das Acetophenon, erfahren im Tierkörper eine partielle Paarung mit Glucuronsäure nach vorausgehender Reduktion zu den entsprechenden sekundären Alkoholen. Das Statthaben dieser Reduktion ergiebt sich aus Folgendem: Spaltet man die nach Ketondarreichung ausgeschiedenen gepaarten Glucuronsäuren durch Kochen des Harnes mit verd. H_2SO_4, so giebt das Destillat nicht direkt, sondern erst nach Oxydation mit H_2SO_4 und Kaliumdichromat Ketonrkk. Bei den Aldehyden lieferten die Verss. zweifelhafte Resultate. — Von den hydrocyklischen Verbb. ist für die Campherarten, für das Pinen und Menthol Glucuronsäurepaarung bereits festgestellt. Nach dem Vf. findet sich dieselbe aber auch bei dem l-Menthon und dem Menthen. — Da der normale Harn nur sehr wenig gepaarte Glucuronsäuren (noch dazu mit aromat. Paarlingen) enthält, so können die vom Vf. unters. Alkohole und Ketone im Stoffwechsel nicht als intermediäre Prodd. entstehen. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **46**. 133—54. 27/6. Prag. Pharmakol. Inst. der deutschen Univ.) BURIAN.

W. Caspari, *Ein Beitrag zur Frage der Ernährung bei verringerter Eiweiſs-*

zufuhr. Vf. untersuchte an sich selbst den Stoffwechsel bei herabgesetzter Eiweifszufuhr. Er konnte sich mit einer Kost, durch die dem Organismus täglich 13,26 g N zugeführt wurden, völlig im N-Gleichgewicht halten, mit 10,11 g N pro Tag dagegen nicht mehr, obzwar die gebotene Gesamtkalorienmenge vollständig genügte. Dies Resultat steht in einem gewissen Widerspruch zu den Versuchsergebnissen von KLEMPERER, KUMAGAWA und besonders SIVÉN, welche sämtlich das Eiweifsminimum viel niedriger fanden. Der Eiweifsmindestbedarf scheint also bei verschiedenen Menschen innerhalb sehr weiter Grenzen zu schwanken. (Arch. f. Anat. Physiol. (HIS-ENGELMANN). Physiol. Abt. **1901**. 323—37. 13/6. Berlin. Tierphysiol. Lab. d. landwirtschaftl. Hochschule). BURIAN.

A. Loewy, *Beiträge zum Stoff- und Energieumsatz des Menschen.* In Gemeinschaft mit **Franz Müller** bestimmte Vf. an sich selbst und an dem ersteren den Stoff- und Energieumsatz bei Ruhe, d. h. bei gewöhnlicher Laboratoriumsthätigkeit und bei Muskelarbeit, die in Form gröfserer Märsche geleistet wurde. Hierbei zeigte sich die Resorption der Nahrung, besonders des N-haltigen Materials während der Marschperiode gegenüber den Ruhetagen wesentlich erhöht. Ferner stellte sich, obzwar in der Nahrung nur wenig N gereicht wurde, mit welchem an den Ruhetagen blofs eben das N-Gleichgewicht hergestellt werden konnte, doch in der Arbeitsperiode ein entschiedener N-Ansatz ein. Die Muskelarbeit steigert offenbar im Muskel selbst die Assimilationsprozesse, im N-freien Material die Dissimilationsvorgänge. — Durch die Schweifsdrüsen wurden nicht zu vernachlässigende Mengen von N ausgeschieden. Von dem während des Marsches seitens der Haut abgegebenen W. wurden 16,7 bis 91,3 % in der Kleidung festgehalten und somit für die Zwecke der Wärmeregulation unbrauchbar gemacht. — Als beiläufiger Befund ergab sich bei einem an ZUNTZ ausgeführten Vers., dafs Somatose sehr schlecht ausgenützt wird und Tage lang unresorbiert im Darme bleibt. (Arch. Anat. Phys. (HIS-ENGELMANN). Physiol. Abt. **1901**. 299—322. 13/6. Berlin. Tierphysiolog. Lab. d. landwirtschaftl. Hochschule.) BURIAN.

G. Gamel, *Die Ausscheidung der Sauerstoffverbindungen des Phosphors.* Während die unl. Metaphosphate und das Guajakolphosphat nach innerer Einnahme den Verdauungstrakt unverändert passieren und mit den Fäces ausgeschieden werden, werden die unterphosphorigsauren Salze vollständig als solche und die phosphorigsauren Salze zum Teil als solche, zum Teil als Phosphate im Harn eliminiert. Die l. Metaphosphate, die Pyrophosphate und die Orthophosphate gehen zum Teil in die Fäces, zum anderen Teil als Alkaliphosphate in den Harn über. Der P des Guajakolphosphits erscheint gänzlich als Phosphit im Harn. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **39**. 302—3. 22/6.) BURIAN.

Manfred Bial, *Ist die Zuckerbildung in der Leber eine Funktion diastatischer Enzyme oder vitaler Thätigkeit der Leberzellen?* Aus den verschiedensten bisher bekannt gewordenen Erfahrungen sucht Vf. abzuleiten, dafs für die Zuckerbildung in der überlebenden Leber, sowie in der Leber des lebenden Tieres die Annahme einer enzymatischen Umwandlung des Leberglykogens durch das diastatische Lymphferment die einfachste Erklärung bildet. (Arch. Anat. Phys. (HIS-ENGELMANN). Physiol. Abt. **1901**. 249—55. 13/6.) BURIAN.

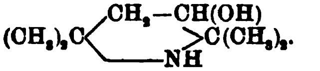
F. Blumenthal u. **J. Wohlgemuth**, *Über Glykogenbildung nach Eiweifsfütterung.* Vff. haben die Unterss. von SCHÖNDORFF u. OFFERGELD (PFLÜGER's Arch. **82**. 60; C. **1900**. II. 921) einer Nachprüfung unterzogen, einmal mit einem Eiweifskörper, aus dem sich weder durch Kochen mit SS., noch nach vorhergegangener Verdauung ein Kohlehydrat abspalten läfst, nämlich mit einem Leimpräparat, dem Gluton. Zwei Verss. damit an Fröschen ergaben nach Leimfütterung keinen Ansatz

von Glykogen. Dann wurde auch Ovalbumin benutzt, aus dem Kohlehydrat abspaltbar ist, wobei es sich ergab, daſs in diesem Falle beim Frosche Glykogenbildung eintrat, u. zwar so viel, als der im Eiweiſsmol. enthaltenen Kohlehydratmenge entsprach. Der Leucingehalt eines Eiweiſskörpers kommt in keiner Weise für die Glykogenbildung beim Frosche in Betracht, wie dies Versuche mit den leucinhaltigen Eiweiſskörpern (Caseïn u. Leim) zeigten. (Berl. klin. Wchschr. **38**. 391—94. Berlin. I. Med. Univ.-Klin. von v. LEYDEN.) PROSKAUER.

Herm. Hildebrandt, *Über einige Beziehungen zwischen chemischer Konstitution, physiologischer Wirkung und Schicksal im Tierkörper.* Vf. hat bekanntlich (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **44**. 278; C. **1900**. II. 202) gezeigt, daſs das aus Thymol, Piperidin u. Formaldehyd entstehende Rk.-Prod., das Thymotinpiperidid, $C_{16}H_{25}NO$, beim Kaninchen etwa zur Hälfte als Glucuronsäureverb. ausgeschieden wird. Da es nun wahrscheinlich ist, daſs die andere Hälfte im Körper einer Oxydation unterliegt, untersuchte Vf., ob bei in einer O_2-Atmosphäre gehaltenen Kaninchen sich ein geändertes Verhalten des Thymotinpiperidids im Organismus findet; dies ist nicht der Fall. Dagegen wird das Piperidin selbst, welches weniger giftig ist, als das erwähnte Piperidid, und welches im Körper einer sehr weitgehenden Oxydation anheimfällt, durch O_2-Einatmung bis zu einem gewissen Grade entgiftet.

Da Vf. ferner (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **45**. 110; C. **1901**. I. 53) gefunden hat, daſs das kettenförmige Citral der Oxydation im Körper viel hartnäckigeren Widerstand leistet, als das ringförmige Cyklocitral, so verglich Vf. auch andere Verbb. mit hydriertem Kerne mit aliphatischen Verbb., denen sie vom strukturchemischen Standpunkte ähnlich sind, vor allem das Pyrrolidin mit dem um 2H reicheren Diäthylamin. Hier zeigte sich aber umgekehrt die kettenförmige Verb., das Diäthylamin, viel weniger giftig und wahrscheinlich leichter oxydierbar, als die rinförmige Verb., das Pyrrolidin.

Endlich untersuchte Vf. die pharmakologische Wirkung des Benzoësäure- und Mandelsäureesters des von H. PAULY dargestellten β-Oxytetramethylpyrrolidins,



Diese den entsprechenden Piperidinderivaten dem Eucaïn B und dem Euphtalmin nahestehenden Pyrrolidinabkömmlinge zeigten ganz ähnliche Wirkungen, wie die ersteren. Nur besitzt der Benzoësäureester des Pyrrolidinderivats bei gleicher anästhesierender Wirkung eine schwächere Giftwirkung, als das Eucaïn B, und der Mandelsäureester des Pyrrolidinderivats bei gleicher Allgemeinwirkung eine schwächere mydriatische Wirkung, als das Euphtalmin. (Arch. internat. de Pharmacodynamie et de Thérap. **8**. 499—509. 26/4.; Berlin. Chem. Abteil. d. physiol. Inst. Sep. v. Vf.) BURIAN.

Henri Becquerel u. **P. Curie**, *Physiologische Wirkung der Radiumstrahlen.* Eine Entzündung der Haut, wie sie GIESEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3569; C. **1900**. I. 355) an sich beobachtete, als er ein Radiumpräparat in einer Celluloidkapsel auf die Haut legte, haben die Vff. sogar beobachtet, als sie ein in ein Glasrohr eingeschmolzenes sehr wirksames Radiumpräparat einige Tage in der Westentasche trugen. Es entstand eine Wunde, die erst 7 Wochen nach der Einw. der Strahlen vernarbte. Wurde das Glasrohr in einer dicken Bleikapsel getragen, so verursachte es keine Entzündung, wohl aber als es in einer dünnen Metallkapsel eingeschlossen war. Entzündungen der Finger treten übrigens auch beim Arbeiten mit den Radiumpräparaten häufig ein. (C. r. d. l'Acad. de sciences **132**. 1289—91. [3/6*.].) BODLÄNDER.

Johannes Frentzel u. **Max Schreuer**, *Verbrennungswärme und physiologischer Nutzwert der Nährstoffe.* I. Abhandlung: *Der Nutzwert des Fleisches.* Vff. be-

stimmten an 5 Tagen den N- und Kaloriengehalt des Harnes und Kotes, den eine Hündin bei einer reinen Fleischnahrung lieferte, deren N- und Kaloriengehalt gleichfalls ermittelt wurde. Hierbei ergab sich, daſs 74,84 % des in der Kost gereichten Kraftvorrates verwertet worden waren. Bezüglich der Details muſs auf das Original verwiesen werden. (Arch. Anat. Phys. (His-Engelmann) Physiol. Abt. **1901.** 284 bis 298. 13/6. Berlin. Tierphysiol. Lab. d. landwirtschaftl. Hochschule.) Burian.

Enrico Rimini, *Über die physiologische Wirkung des Carons.* Bei Tierverss. erwies sich das *Caron* nicht sehr aktiv; es zeigt hauptsächlich paralytische Wirkungen, im Gegensatz zu seinen Isomeren, z. B. Campher und Fenchon. Von diesen unterscheidet sich aber das Caron auch in chemischer Hinsicht; so erleidet es bekanntlich leicht eine Hydrolyse unter B. von Oxytetrahydrocarvon, und ist vielleicht anzunehmen, daſs das Caron eine ähnliche Umwandlung auch im Organismus erfährt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10.** I. 435—41. 18/6. Rom. Lab. della Sanità Pubblica.) Roth.

C. Neuberg und **J. Wohlgemuth**, *Über das Verhalten der drei Arabinosen im Tierkörper.* Die Verss. wurden an Kaninchen angestellt, die kohlehydratfrei, nämlich mit Diabetesmilch ernährt wurden. Der Verbrauch an Arabinose ergab sich aus der Differenz der gereichten und der aus dem Harn als Diphenylhydrazon gefällten Menge. Gemische von racemischer und aktiver Arabinose wurden durch Bestimmung des Drehungsvermögens analysiert. Das Ergebnis ist, daſs l-Arabinose erheblich mehr verbraucht, r-Arabinose demgemäſs teilweise gespalten wird, wenn die Arabinose per os oder subkutan beigebracht wird. Beim Einspritzen in die Ohrvene treten die Unterschiede stark zurück. — Glykogen konnte nach Fütterung von d-, resp. r-Arabinose nicht beobachtet werden.

Die Verss. über das Verhalten der Arabonsäure sind noch nicht abgeschlossen. d-Arabit wird zum kleinen Teil zu d-Arabinose, resp. zur entsprechenden Ketopentose oxydiert. Die Vff. weisen auf die Beziehungen hin, die physiologisch zwischen l-Arabinose und Traubenzucker bestehen. Entsprechende Verss. werden mit spiegelbildisomeren Hexosen ausgeführt. (Ber. Dtsch. chem Ges. **34.** 1745—49. 22/6. Berlin. Lab. des pathol. Inst.) Böttger.

Wilhelm Wiechowski, *Über das Schicksal des Cocaïns und Atropins im Tierkörper.* Bei der nahen Verwandtschaft des Cocaïns und des Atropins, die sich beide vom Tropan ableiten, schienen die Angaben, wonach im Tierkörper das Cocaïn rasch, das Atropin dagegen garnicht zersetzt werden soll, einer Nachprüfung sehr bedürftig. Mittels eines eigenen Verf. zur Bestimmung der Alkaloide im Harn konnte Vf. nun nachweisen, daſs Hunde von verabreichtem Cocaïn 0—12 %, von Atropin 17—57 % und Kaninchen von dargereichtem Cocaïn gar nichts unverändert im Harn ausscheiden. Die charakteristischen Zers.-Prodd. jener Alkaloide — Ecgonin aus dem Cocaïn und Tropin aus dem Atropin — konnten im Harn nicht aufgefunden werden. Demnach verhalten sich die beiden Alkaloide im Tierkörper insofern analog, als beide eine weitgehende Zers. erleiden. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **46.** 155—62. 27/6. Prag. Pharmakol. Inst. d. deutschen Univ.) Burian.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Th. Seliwanoff, Choina, Motschan u. Bondarew, *Zusammensetzung der Spüljauche der Stadt Odessa.* Um die Veränderung der Zus. der für Rieselzwecke verwendeten Spüljauche zu bestimmen, unternahmen Vff. ausgedehnte Unterss., deren Ergebnisse erkennen lassen, daſs die Zus. an den einzelnen Tagen und Tagestunden,

namentlich in bezug auf den in W. unl. Teil der Trockensubstanz und Cl-Gehalt sehr bedeutend schwankt, dafs die Schwankungen nicht regelmäfsig sind, und die Zus. auch nicht von Temperatur und atmosphärischen Ndgg. abhängig ist, dafs die Spüljauche konzentrierter ist als die von anderen gröfseren Städten, und dafs für Zus. und Berechnung der Düngestoffe nur mittlere Tagesproben richtige Daten geben. (Landw. Ver.-Stat. **55**. 463—74. Agrik.-Chem. Lab. d. Neurussischen Univ.) Mach.

Arthur Krausz, *Über die Infektionsfähigkeit und Desinfektion von gebrauchten Büchern.* Obwohl Formaldehyd bei Aufhängung der Bücher, so dafs die Blätter lose waren, eine genügende Desinfektion herbeiführte, empfiehlt Vf. doch die Desinfektion in strömendem Dampfe in einem eigens dazu konstruierten App. (Z. Hyg. **37**. 241—49. Budapest. Bakter. Inst.) Proskauer.

Hünermann u. Deiter, *Über die Desinfektion des Trinkwassers mit Natriumhypochlorit.* Traube hat zur Desinfektion des Trinkw. Chlorkalk empfohlen (Z. Hyg. **16**. 149; C. **94**. I. 688; Bassenge, Z. Hyg. **20**. 227; C. **95**. II. 898; Lode, Arch. Hyg. **24**. 236; C. **95**. II. 1002; Hygien. Rdsch. **9**. 859; C. **99**. II. 725). Vff. wenden hierfür mit Erfolg Natriumhypochlorit an, auf welches zum gleichen Zwecke bereits Sikenberger u. Kaufmann (Cairo, Le Progrès **12**. 94) aufmerksam gemacht haben. Typhus- u. Cholerakeime konnten in 10 Min. in einem W. abgetötet werden, wenn demselben pro Liter eine 0,004 g wirksames Cl enthaltende Menge von Natriumhypochlorit zugesetzt wurde. Die Sterilisierung gelang auch, wenn das W. viel organische Stoffe enthielt. Das überschüssige NaOCl wird mit Natriumsulfit beseitigt. Das zu verwendende Natriumhypochlorit wird nach der Vorschrift Schmidt-Dietrich so bereitet, dafs es 1,5% aktives Chlor enthält. (Dtsch. med. Wchschr. **27**. Nr. 24. Coblenz. Sep. v. Vff.) Proskauer.

Schüder, *Über das Schumburg'sche Verfahren der Wasserreinigung mittels Brom* (vgl. hierzu Dtsch. med. Wchschr. **23**. 145; C. **97**. I. 713; Z. Hyg. **33**. 52; C. **1900**. I. 563). Zum Unterschiede von Schumburg u. anderen, die das in Rede stehende Verf. geprüft haben, ging Vf. so vor, dafs er das ganze Wasserquantum nach Behandlung mit Brom und Fortschaffen des Überschusses des letzteren auf das Vorhandensein von lebenden Keimen untersuchte. Die Unterss. führten zum Schlusse, dafs das Schumburg'sche Verf. der Wasserreinigung den Cholera- u. Typhusbakterien gegenüber so gut wie ganz versagt, und damit wahrscheinlich auch den übrigen im W. in Betracht kommenden Krankheitserregern, wie z. B. der Ruhr, des Weil'schen Icterus u. s. w. Den von Schumburg u. Pfuhl zur Prüfung des Verf. angewendeten Verss. erkennt Vf. keine beweisende Kraft zu, weil einmal die zum Nachweis der Vernichtung benutzten Wassermengen gegenüber den zum Vers. benutzten viel zu gering gewesen waren, u. aufserdem beide Forscher sogar hierbei Mifserfolge gehabt hatten; dann aber auch, weil beide Untersucher zum Teil durch Filtration der Aufschwemmungen der pathogenen Keime durch doppelte Filter von Filtrierpapier für die Verss. Verhältnisse geschaffen hatten, wie sie in der Praxis der Wasserreinigung durch Brom selten vorliegen werden. — Das Bromverf. setzt zwar den Gehalt eines auch stärker verunreinigten W. an gewöhnlichen Wasserbakterien sehr erheblich herab, auch wird zweifellos eine erhebliche Verminderung der Typhus- u. Cholerakeime erzielt, jedoch nicht in dem Grade, dafs ein infiziertes W. als Trinkw. zu benutzen wäre. Selbst bei Anwendung doppelter Filtrierpapierfilter vor dem Bromverf. versagt dasselbe in der Mehrzahl der Fälle. (Z. Hyg. **37**. 306—22. Berlin. Inst. f. Infekt.-Krankh.) Proskauer.

Max Beck, *Über die desinfizierenden Eigenschaften der Peroxole.* Unter Peroxolen versteht man Präparate von H_2O_2, die zur Hebung der Desinfektionskraft

desselben einen Zusatz anderer Desinfizientien, wie von Salicylsäure, Carbolsäure, β-Naphtol, Thymol, Campher, Menthol, Chininsulfat oder Zinkchlorid erhalten haben. Die Peroxole werden von der Firma RASPE in Weißensee b. Berlin hergestellt; sie sind wasserklare Fll., die sich beliebig mit W. verdünnen lassen. Das zur Darst. der Peroxole verwendete H_2O_2 ist 3%ig, frei von HCl und enthält zur Konservierung nur Spuren von H_3PO_4. Die Zusätze sind in 1%iger Lsg., einzelne in 2%iger Lsg. vorhanden. Das Präparat hat außerdem noch einen Gehalt von 33—38% A. So besteht z. B. das Menthoxol aus 1% Menthol, 33% A. in 100 ccm 3%iger H_2O_2-Lsg. als Original- oder konz. Lsg. Zur Desinfektion werden daraus 5 oder 10%ige Verdd. bereitet. Die Präparate wirken, je nach ihrer Konzentration nach längerer oder kürzerer Zeit, stark entwickelungshemmend und sogar keimtötend, besitzen keine irgendwie in Betracht kommende Giftigkeit und sind haltbar. Vf. hält die Peroxole zur Desinfektion der Hände für besonders geeignet. (Z. Hyg. **37**. 294—306. Berlin. Inst. f. Infekt.-Krankh.) PROSKAUER.

Frank T. Shutt, *Gesättigtes Kalkwasser zur Konservierung von Eiern.* Der Vf. glaubt augenscheinlich, zuerst die Beobachtung gemacht zu haben, dafs man Kalkwasser zu diesem Zwecke benutzen kann. (Chem. News **83**. 268. 7/6.) BODLÄNDER.

J. Kister, *Über Gesundheitsschädlichkeit der Borsäure als Konservierungsmittel für Nahrungsmittel.* Entgegen den Behauptungen verschiedener Forscher und namentlich LIEBREICH's (Z. öffent. Ch. **5**. 492; Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen **19**. 83; C. **1900**. I. 616. 680) schliefst Vf. aus seinen Beobachtungen an Menschen und verschiedenen Tieren, dafs man die Borsäure als nicht unschädlich ansehen mufs. Wenn auch zuzugeben sei, dafs manche, vielleicht zahlreiche Personen grofse Dosen Borsäure ohne sichtbare Schädigungen vertragen, so kann dieses Moment doch nicht für die Beurteilung der Borsäure in gesundheitlicher Beziehung ins Feld geführt werden, wenn nachweislich bei anderen Personen schon geringere Dosen Störungen herbeiführen. Die Thatsache, dafs zur Zeit allen möglichen Nahrungsmitteln chem. Konservierungsmittel zugesetzt werden, und der Umstand, dafs es demnach völlig unkontrollierbar ist, wie grofse Mengen verschiedenartiger chem. Konservierungsmittel wir z. Z. täglich in unseren Nahrungsmitteln aufnehmen, macht nach Vf. im Hinblick auf die von ihm nachgewiesene Gesundheitsschädlichkeit der Borsäure den Erlafs eines dahin gehenden Verbotes erforderlich. (Z. Hyg. **37**. 224 bis 239. Hamburg. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Frehse, *Ein neues Stärkepräparat für Confitüren und Crems.* Das auf besondere Weise aus Stärke hergestellte Prod. ist in k. W. völlig unl., giebt aber nach kurzem Aufkochen mit W. beim Erkalten eine durchsichtige Gallerte. Nach dem Prospekt soll eine Portion von 84 g genügen, um ½ l Milch zu gelatinieren. Diese Stärke behält auch nach dem Kochen ihre mikroskopische Struktur, sowie das Bläuungsvermögen durch Jod bei, ist also leicht auffindbar. Eine Mischung, welche zur Bereitung eines Vanillecrems mit Milch bestimmt war, enthielt 90% Zucker, 9% des neuen Stärkeprod., 1% vanillierten Farbstoff. (Ann. Chim. anal. appl. **6**. 210—211. 15/6.) WOY.

Heckmann, *Über gefärbten und gefälschten Honig.* Anknüpfend an BÖMER (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **4**. 364; C. **1901**. I. 1175.) teilt Vf. mit, dafs er voriges Jahr in Elberfeld eine anscheinend mit einer Sulfosäure eines Azofarbstoffs, vielleicht Metanilgelb, gefärbte Honigprobe beanstandet hat, die sich aus dem Briefwechsel des Händlers als Kunsthonig, ein Gemisch von Naturhonig und Invertzucker, erwies. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **4**. 543. 15/6. Elberfeld.) WOY.

Analytische Chemie.

A. Sartori, *Tabellen zur Berechnung quantitativer chemischer Analysen* unter Zugrundelegung der von LANDOLT, OSTWALD und SEUBERT für die Praxis empfohlenen Atomgewichtszahlen. (Z. anal. Ch. **40**. 201—376. Breslau.) WOY.

R. K. Meade, *Methode zur Bereitung von genau* $^1/_5$-, $^1/_{10}$- *etc. normaler Salz- oder Salpetersäure.* Die Methode beruht auf der Zers. von Kupfersulfat durch den elektrischen Strom, wie sie kürzlich (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 12; C. **1901**. I. 852) vom Vf. zur Darst. genau normaler H_2SO_4 angegeben ist. Zur Bereitung von $^1/_{10}$ normaler HCl löst man 12,487 g krystallisiertes $CuSO_4$ in 500 ccm destilliertem W. in einem Becherglas von 1 l Inhalt. Als Kathode benutzt man einen Cylinder von dünnem Kupferblech, als Anode einen Platindraht, die Stromstärke beträgt 1—$1^1/_2$ Ampère, die Zeitdauer 6—8 Stunden. Man führt dann die Lsg. in einen Meſskolben von 1 l Inhalt über, fügt eine Lsg. von 12,215 g krystallisierten Bariumchlorids in W. hinzu, füllt zur Marke auf und setzt 2,6 ccm W. hinzu als Korrektion für das von dem Nd. eingenommene Volum. Nach dem Absitzen des $BaSO_4$ filtriert man durch ein trockenes Filter. Zur Darst. von $^1/_{10}$ normaler Salpetersäure wendet man statt des Bariumchlorids 13,076 g Bariumnitrat an. Nach dieser Methode kann man auch $^1/_1$ normale SS. bereiten, wenn auch der Verlust an S., welche durch den Nd. zurückgehalten wird, infolge der gröſseren Menge des letzteren ein gröſserer ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 343—47. 20/6. [1/4.] Easton. Pa.) FAHRENHORST.

C. Hartleb, *Bestimmung der Schwefelsäure in Trinkwässern.* 100 ccm des zu untersuchenden W. werden je nach der Stärke der qualitat. Rk. auf SO_3 mit 10, 15 oder 20 ccm einer $^1/_{10}$ n. $BaCl_2$-Lsg. versetzt und 4—5 Min. gekocht; in der Lsg. muſs ein Überschuſs von $BaCl_2$ vorhanden sein. Letzterer wird mit einer 9,8 g K_2CrO_4 i. L. enthaltenden neutralen Chromatlsg. zurücktitriert unter Zuhilfenahme von $^1/_{10}$ n. $AgNO_3$-Lsg. als Indikator. Den Endpunkt der Rk. erkennt man daran, daſs die Silberlsg. mit einem Tropfen der zu titrierenden Fl. einen rotgelben Nd. liefert. Die Einstellung der Chromatlsg. auf die $BaCl_2$-Lsg. geschieht gleichfalls unter Benutzung von Silberlsg. als Indikator. Aus dem Verbrauch an Kaliumchromat vor und nach der Fällung der H_2SO_4 im W. durch $BaCl_2$ berechnet man den Gehalt des W. an SO_3. (Pharm. Ztg. **46**. 501—502. 22/6. Artern). PROSKAUER.

J. Ph. Street, *Eine Bestimmungsmethode der Wirksamkeit von organischem Stickstoff in Handelsdüngemitteln.* Der Wert von stickstoffhaltigen Düngemitteln hängt nicht nur von dem Gesamtgehalt an N, sondern vor allem davon ab, wieviel Prozent dieses Stickstoffs von der Pflanze ausgenutzt werden. Zur Bestimmung dieser Menge diente bisher die Pepsin-Chlorwasserstoffsäure-Methode, welche aber sehr zeitraubend ist und nicht immer zuverlässige Resultate liefert. Vf. hat nun eine früher von HAYES vorgeschlagene Methode mit Anwendung von $KMnO_4$ modifiziert und geprüft. Man wägt in einen 500 ccm Erlenmeyerkolben so viel des zu untersuchenden Materials ein, als 0,075 g N entspricht, fügt 100 ccm neutraler 1,6%iger $KMnO_4$-Lsg. hinzu und digeriert 30 Minuten auf dem Dampfbad unter mehrmaligem Umschütteln. Man filtriert, wäscht mit 125—150 ccm W. aus und bestimmt in dem Rückstand den Gesamtstickstoff nach KJELDAHL. Vf. hat nach dieser Methode eine groſse Anzahl Proben stickstoffhaltiger Substanzen geprüft und giebt eine tabellarische Übersicht der Resultate. Die Methode liefert natürlich nur relative Werte u. zeigt nicht den wahren Gehalt an wirksamem Stickstoff. Die Resultate zeigen, daſs der Stickstoff eines Materials, welches nur zu 60 oder weniger % gelöst wird, aus

einer minderwertigen Quelle stammt. Es ist damit die Entdeckung wertloser Düngemittel in Mischungen ermöglicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 330—38. 20/6. [5/3]. Laboratory of the New-Jersey State. Experiment. Station.) FAHRENHORST.

F. C. Phillips, *Über die Bestimmung von Wasserstoff in Gasgemengen.* Bei der Bestimmung von Wasserstoff in Gasgemengen durch Überleiten über Palladiumasbest ist Vorsicht nötig, da beim Erhitzen mit direkter Flamme leicht KW-stoffe mit verbrennen können. Diese Möglichkeit kann man vermeiden durch Anwendung h. W. als Wärmequelle. Man benutzt dabei praktisch einen innen und aufsen versilberten Messingcylinder von 30 cm Länge und 18 cm Weite, welcher oben u. unten offen ist, und in dessen Inneren sich auf 3 Stützen ruhend ein aufsen versilberter, 18 cm hoher und 12 cm weiter Metallbecher befindet. In letzteren taucht ein ⟋_|⟍-förmig gebogenes Glasrohr von 70 cm Länge und 3 mm Durchmesser, welches den Palladiumasbest enthält und auf einer Seite mit einer Gasbürette, auf der anderen Seite mit einer Hempelpipette verbunden ist. Der innere Cylinder ist mit W. gefüllt, welches durch eine untergestellte Flamme nahe dem Siedepunkt erhalten wird. Man leitet das Gas durch das Glasrohr langsam in die Pipette und wieder zur Bürette. Die Versilberung der Gefäfse verhindert jede Beeinflussung der Messungen durch Wärmestrahlung. Den Palladiumasbest bereitet man durch Befeuchten von Asbest mit Palladiumchloridlsg. und Glühen. Man mufs für sorgfältige Verteilung des Palladiums durch die ganze Masse sorgen, da kleine Anhäufungen an der Oberfläche beim Durchleiten ins Glühen geraten können und dann Verluste an KW-stoffen veranlassen würden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 354—56. 20/6. [11/3.].) FAHRENHORST.

C. Reichard, *Über den Nachweis des Kaliums durch pikrinsaures Natrium unter Berücksichtigung der übrigen Alkalimetalle, des Thalliums und Ammoniaks.* Vf. weist auf gewisse Analogien des Kaliumhydroxyds mit den Alkaloiden hin, z. B. die Fällbarkeit durch Pikrinsäure. Als Reagens dient eine k. gesättigte Lsg. des pikrinsauren Natriums. Die Grenze der Empfindlichkeit ist dadurch gegeben, dafs 1 g Kaliumprikat bei 15° in 260 g W. l. ist. Sobald also ein Kalisalz in gröfserer Verdünnung zur Fällung gebracht wird, bleibt der Nd. aus, so dafs meist erst 2%ige Lsgg. reagieren. Ammonsalze zeigen, wenn auch langsamer die gleiche Fällbarkeit, sind also zu entfernen. Lithium- und Natriumsalze stören nicht, nur ist Natriumcarbonat durch HCl in Chlorid zu verwandeln. Rubidium und Cäsium geben noch unlöslichere Pikrate als Kalium. Thallium giebt bis in $^1/_2$%iger Lsg. gallertartige Fällungen von hellgelber Farbe, welche aus äufserst zarten Krystallnadeln bestehen. (Z. anal. Ch. **40**. 377—84. Juni.) WOY.

O. Schumm, *Beitrag zur Kalibestimmung.* Vf. hat sich bei der Ausführung von Blutanalysen seit längerer Zeit zur Kontrolle der Kaliumbestimmung der elektrolytischen Abscheidung des Platins aus dem erhaltenen Kaliumplatinchlorid mit bestem Erfolge bedient, indem er die CLASSEN'sche Fällungsvorschrift innehielt. Zum Auswaschen des Kaliumplatinchlorids nimmt er absoluten A. und Alkoholäther, benutzt infolgedessen auch nicht den FRESENIUS'schen Faktor, sondern bei weniger als 0,2 g Pt den Faktor 0,766 89 auf KCl, bei etwa 0,2 g den Faktor 0,764 595. (Z. anal. Ch. **40**. 385—89. Juni. Chemisches Laboratorium des neuen allgemeinen Krankenhauses zu Hamburg-Eppendorf). WOY.

Peter Knaps, *Bestimmung von Zink mit Jodlösung.* Schwefelzink wird in essigsaurer Lsg. durch Jod quantitativ in Jodzink und Schwefel zers., ballt sich aber mit dem ausgeschiedenen Schwefel leicht zu Flocken zusammen, welche sich der Einw. des Jods entziehen. Dieser Übelstand wird durch vorherige Erzeugung eines Barium-

scheidung der Frage, ob dieses CO des Blutes aus der Luft stamme, oder ob es als ein n. Prod. des Organismus zu betrachten sei. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1501—4. [17/6.*].) DÜSTERBEHN.

Stassano u. P. Bourcet, *Über die Gegenwart und Ablagerung des Jods in den Leukocyten, des normalen Blutes.* Vff. vermochten experimentell nachzuweisen, daſs das Jod des Blutes ausschlieſslich in den Leukocyten enthalten ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1587—89. [24/6.*].) DÜSTERBEHN.

H. J. Bing u. V. Ellermann, *Zur Mikrochemie der Markscheiden.* In frischen Nervenfasern färbt Methylenblau bekanntlich die Markscheiden nicht, nur die Axencylinder; nach Behandlung mit Fixierungsmitteln färben sich aber auch die Markscheiden. Diese Färbung beruht nach den Vff. auf der Anwesenheit eines durch A. und w. Aceton extrahierbaren Stoffes. Derselbe könnte vielleicht Lecithin sein, da letzteres mit Methylenblau eine Verb. zu geben scheint. Hiergegen spricht indessen, daſs der färbbare Stoff durch Ä. nicht extrahiert werden kann, sowie noch mancher andere Umstand. Sichere Aufschlüsse über die Natur des färbbaren Stoffes konnten nicht erhalten werden. (Arch. f. Anat. Physiol. (HIS-ENGELMANN). Physiol. Abt. **1901**. 256—60. [13/6. Kopenhagen. Physiol. Lab. der Hochschule f. Veterinärwesen und Landwirtschaft.) BURIAN.

Otto Neubauer, *Über Glucuronsäurepaarung bei Stoffen der Fettreihe.* Auſser zahlreichen aromatischen Verbindungen werden bekanntlich auch die tertiären Alkohole der Fettreihe (THIERFELDER und MERING, Ztschr. physiol. Ch. **9**. 511) im Organismus des Kaninchens (nicht aber des Hundes) mit Glucuronsäure gepaart. Vf. untersuchte nun noch einige andere Gruppen von aliphatischen Verbb. in dieser Richtung. Vorhandensein von gepaarten Glucuronsäuren im Harn wurde stets dann angenommen, wenn der letztere Linksdrehung zeigte, die nach dem Kochen mit verd. H_2SO_4 im Einschmelzrohr in Rechtsdrehung überging oder beträchtlich abnahm, und wenn die linksdrehende Substanz durch basisches Bleiacetat ($+ NH_3$) fällbar war; wenn ferner der Harn vor der Spaltung FEHLING's Lsg. nicht reduzierte und keine TOLLENS'sche Orcinrk. gab, dagegen beide Rkk. nach der Spaltung mit H_2SO_4 lieferte. Mittels dieses Verf. wurde nachgewiesen, daſs die sekundären Alkohole der Fettreihe und in geringerem Umfang auch die primären aliphatischen Alkohole (auſser dem Methylalkohol und den hochmolekularen Alkoholen) im Tierkörper Glucuronsäurepaarung eingehen. Auch bei einzelnen mehratomigen Alkoholen (z. B. α-Propylenglykol) findet eine solche statt, bei anderen dagegen (Glycerin) wieder nicht. Sämtliche aliphatische Ketone, sowie das Acetophenon, erfahren im Tierkörper eine partielle Paarung mit Glucuronsäure nach vorausgehender Reduktion zu den entsprechenden sekundären Alkoholen. Das Statthaben dieser Reduktion ergiebt sich aus Folgendem: Spaltet man die nach Ketondarreichung ausgeschiedenen gepaarten Glucuronsäuren durch Kochen des Harnes mit verd. H_2SO_4, so giebt das Destillat nicht direkt, sondern erst nach Oxydation mit H_2SO_4 und Kaliumdichromat Ketonrkk. Bei den Aldehyden lieferten die Verss. zweifelhafte Resultate. — Von den hydrocyklischen Verbb. ist für die Campherarten, für das Pinen und Menthol Glucuronsäurepaarung bereits festgestellt. Nach dem Vf. findet sich dieselbe aber auch bei dem l-Menthon und dem Menthen. — Da der normale Harn nur sehr wenig gepaarte Glucuronsäuren (noch dazu mit aromat. Paarlingen) enthält, so können die vom Vf. unters. Alkohole und Ketone im Stoffwechsel nicht als intermediäre Prodd. entstehen. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **46**. 133—54. 27/6. Prag. Pharmakol. Inst. der deutschen Univ.) BURIAN.

W. Caspari, *Ein Beitrag zur Frage der Ernährung bei verringerter Eiweiſs-*

zufuhr. Vf. untersuchte an sich selbst den Stoffwechsel bei herabgesetzter Eiweifszufuhr. Er konnte sich mit einer Kost, durch die dem Organismus täglich 13,26 g N zugeführt wurden, völlig im N-Gleichgewicht halten, mit 10,11 g N pro Tag dagegen nicht mehr, obzwar die gebotene Gesamtkalorienmenge vollständig genügte. Dies Resultat steht in einem gewissen Widerspruch zu den Versuchsergebnissen von Klemperer, Kumagawa und besonders Sivén, welche sämtlich das Eiweifsminimum viel niedriger fanden. Der Eiweifsmindestbedarf scheint also bei verschiedenen Menschen innerhalb sehr weiter Grenzen zu schwanken. (Arch. f. Anat. Physiol. (His-Engelmann). Physiol. Abt. **1901**. 323—37. 13/6. Berlin. Tierphysiol. Lab. d. landwirtschaftl. Hochschule). Burian.

A. **Loewy**, *Beiträge zum Stoff- und Energieumsatz des Menschen.* In Gemeinschaft mit **Franz Müller** bestimmte Vf. an sich selbst und an dem ersteren den Stoff- und Energieumsatz bei Ruhe, d. h. bei gewöhnlicher Laboratoriumsthätigkeit und bei Muskelarbeit, die in Form gröfserer Märsche geleistet wurde. Hierbei zeigte sich die Resorption der Nahrung, besonders des N-haltigen Materials während der Marschperiode gegenüber den Ruhetagen wesentlich erhöht. Ferner stellte sich, obzwar in der Nahrung nur wenig N gereicht wurde, mit welchem an den Ruhetagen blofs eben das N-Gleichgewicht hergestellt werden konnte, doch in der Arbeitsperiode ein entschiedener N-Ansatz ein. Die Muskelarbeit steigert offenbar im Muskel selbst die Assimilationsprozesse, im N-freien Material die Dissimilationsvorgänge. — Durch die Schweifsdrüsen wurden nicht zu vernachlässigende Mengen von N ausgeschieden. Von dem während des Marsches seitens der Haut abgegebenen W. wurden 16,7 bis 91,3 % in der Kleidung festgehalten und somit für die Zwecke der Wärmeregulation unbrauchbar gemacht. — Als beiläufiger Befund ergab sich bei einem an Zuntz ausgeführten Vers., dafs Somatose sehr schlecht ausgenützt wird und Tage lang unresorbiert im Darme bleibt. (Arch. Anat. Phys. (His-Engelmann). Physiol. Abt. **1901**. 299—322. 13/6. Berlin. Tierphysiolog. Lab. d. landwirtschaftl. Hochschule.) Burian.

G. **Gamel**, *Die Ausscheidung der Sauerstoffverbindungen des Phosphors.* Während die unl. Metaphosphate und das Guajakolphosphat nach innerer Einnahme den Verdauungstrakt unverändert passieren und mit den Fäces ausgeschieden werden, werden die unterphosphorigsauren Salze vollständig als solche und die phosphorigsauren Salze zum Teil als solche, zum Teil als Phosphate im Harn eliminiert. Die l. Metaphosphate, die Pyrophosphate und die Orthophosphate gehen zum Teil in die Fäces, zum anderen Teil als Alkaliphosphate in den Harn über. Der P des Guajakolphosphits erscheint gänzlich als Phosphit im Harn. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **39**. 302—3. 22/6.) Burian.

Manfred Bial, *Ist die Zuckerbildung in der Leber eine Funktion diastatischer Enzyme oder vitaler Thätigkeit der Leberzellen?* Aus den verschiedensten bisher bekannt gewordenen Erfahrungen sucht Vf. abzuleiten, dafs für die Zuckerbildung in der überlebenden Leber, sowie in der Leber des lebenden Tieres die Annahme einer enzymatischen Umwandlung des Leberglykogens durch das diastatische Lymphferment die einfachste Erklärung bildet. (Arch. Anat. Phys. (His-Engelmann). Physiol. Abt. **1901**. 249—55. 13/6.) Burian.

F. **Blumenthal** u. J. **Wohlgemuth**, *Über Glykogenbildung nach Eiweifsfütterung.* Vff. haben die Unterss. von Schöndorff u. Offergeld (Pflüger's Arch. 82. 60; C. **1900**. II. 921) einer Nachprüfung unterzogen, einmal mit einem Eiweifskörper, aus dem sich weder durch Kochen mit SS., noch nach vorhergegangener Verdauung ein Kohlehydrat abspalten läfst, nämlich mit einem Leimpräparat, dem Gluton. Zwei Verss. damit an Fröschen ergaben nach Leimfütterung keinen Ansatz

vergären, fällt mit 100 ccm einer 25°/₀igen Bleiacetatlsg., filtriert, fällt im Filtrat das Blei durch H_2S, dunstet 450 ccm dieses Filtrats auf dem Wasserbade auf ca. 100 ccm ab u. spült quantitativ in ein Meſsgefäſs über, füllt auf 120 ccm auf, filtriert u. erhitzt 100 ccm des letzten Filtrates mit 5 ccm Eg. u. 3 ccm Phenylhydrazin $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade. 500 ccm desselben Harns werden bis auf die Vergärung völlig gleich behandelt. Nach 12stündigem Stehen werden die Ndd. durch ein Papierfilter filtriert, bei einer unter 110° liegenden Temperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Die zur Fällung gekommene Menge entspricht 312,5 ccm Harn. Die Differenz der Ndd. aus dem nicht vergorenen und dem vergorenen Harn giebt das vom Zucker allein herrührende Phenylglukosazon. Als Mittel von 14 Verss. mit wechselnden Mengen chemisch reinen Traubenzuckers fand Vf., daſs nur 49°/₀ des vorhandenen Zuckers als Osazon erscheinen, bei ± 3°/₀ Abweichung. Obige Gewichtsdifferenz giebt daher, mit 0,329 multipliziert, direkt den Prozentgehalt des Harns an Zucker. Die Fehler liegen in der dritten Dezimale. (Z. anal. Ch. **40.** 390—402. Juni. Laboratorium für medizinische Chemie des Herrn Hofrat E. Ludwig in Wien.)

Woy.

G. S. Fraps, *Die Bestimmung der Pentosane.* Man bestimmt in der Regel die Pentosane durch Dest. mit HCl und Fällen des gebildeten Furfurals im Destillat durch Phloroglucin. Bei der Dest. bildet sich aber nicht nur Furfural, sondern es finden sich im Destillat neben fetten SS. und einem beim Stehen sich abscheidenden schwarzen Körper noch eine oder mehrere Substanzen, welche ebenfalls durch Phloroglucin gefällt werden. Letztere Substanzen bezeichnet Vf. als Furaloid und zeigt, daſs sie bei wiederholter Dest. zers. werden, u. dann weniger Furfural erhalten wird, als aus dem ersten Destillat. Die Furaloid liefernden Verbb. wurden in allen untersuchten vegetabilischen Stoffen, welche bei der Dest. Furfural liefern, gefunden, und zwar enthielt das rohe Furfural im HCl-Dest., je nach dem Material, 7—23°/₀ Furaloid. Vf. weist nach, daſs die Furaloid liefernden Verbb. beim Kochen mit 1,25°/₀iger H_2SO_4 gröſstenteils zerstört werden, und daſs das Furaloid jedenfalls nicht durch Einw. von HCl auf Pentosen entsteht. Die Ggw. von Furaloid im Furfural beeinfluſst jedenfalls die Best. der Pentosane, doch hält Vf. es nicht für ratsam, ehe die Pentosane und die Furaloid liefernden Verbb. genauer bekannt sind, sie gesondert zu bestimmen. (Amer. Chem. J. **25.** 501—8. 20/6. North Carolina. Experiment. Station.)

Fahrenhorst.

R. S. Hiltner u. R. W. Thatcher, *Eine verbesserte Methode zur schnellen Zuckerbestimmung in Rüben.* Vff. besprechen zunächst die in Gebrauch befindlichen Methoden zur Bestimmung des Zuckers in Rüben. Viele dieser Methoden geben zwar genaue Resultate, sind aber zeitraubend u. erfordern schwierigere Manipulationen. Einmal muſs ein bestimmtes Normalgewicht abgewogen, dann dieses in eine Flasche übergeführt und die Fl. auf ein bestimmtes Volum aufgefüllt werden, alles Arbeiten, welche Zeit u. groſse Sorgfalt erfordern. Vff. haben daher eine vereinfachte Methode ausgearbeitet:

Bei Anwendung des gebräuchlichen Polariskops muſs, um den °/₀-Gehalt an Zucker ablesen zu können, das Gew. des angewandten Rübenbreies zum Volum der Lsg. in bestimmtem Verhältnis wie 26,048 : 100 (oder 1 g : 3,839 ccm) stehen. Die Lsg. setzt sich zusammen aus dem in dem Saft enthaltenen und dem hinzugefügten W. Wenn man nun die Menge des in dem Brei enthaltenen W. kennt, so kann man leicht berechnen, wieviel man noch hinzufügen muſs, um das genannte Verhältnis zu erreichen. Und dann braucht man nicht das Normalgewicht, sondern kann eine beliebige Menge des Rübenfleisches abwägen.

Nun schwankt der Wassergehalt der Rüben innerhalb viel engerer Grenzen als der Zuckergehalt und liegt in der Regel, wie viele Analysen ergeben haben, zwischen 80 und 84,5°/₀. Man kann daher einen mittleren Faktor X für den Wassergehalt

annehmen, welcher von dem wirklichen um höchstens 2°/₀ abweichen kann, eine Differenz, welche auf das Resultat der polarimetrischen Bestimmung fast ohne Einfluſs ist. Dann verhält sich das Gewicht des Breies zu dem Volum des hinzuzufügenden W. wie 26,048 : 100-26,048 X, und man kann leicht eine Tabelle konstruieren, welche direkt abzulesen gestattet, wieviel W. zu einem beliebig abgewogenen Quantum Rübenbrei hinzugesetzt werden muſs, um das erforderliche Verhältnis zu erreichen.

Man müſste also zunächst von möglichst vielen Rüben Wasserbestimmungen durch Trocknen ausgeschnittener Scheiben im Wasserofen ausführen, um einen Mittelwert zu erhalten. Die Tabellen der Vff. zeigen, daſs für mittlere Rüben 83°/₀, für solche von 12—16°/₀ Zuckergehalt 81,5—82°/₀ u. für noch höhere 80°/₀ W. als mittlerer Wert angenommen werden kann. Die Methode gestaltet sich dann so, daſs eine beliebige Menge Rübenbrei auf Zentigramme genau abgewogen und mit der von der Tabelle abgelesenen Menge W., welches 3°/₀ einer Lsg. von Bleiacetat (sp. G. 1,257) enthält, verdünnt wird. Die Mischung wird durchgeschüttelt, filtriert und polarisiert wie gewöhnlich.

Vff. stellen in einigen Tabellen nach den bisher gebräuchlichen und der neuen Methode erhaltene Resultate vergleichend zusammen und beschreiben eine praktische Laboratoriumsanordnung zur Ausführung von Massenanalysen nach der neuen Methode. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23.** 299—318. 20/6. [9/2.] Lincoln. Nebraska. University of Nebraska.) Fahrenhorst.

Moritz Kitt, *Über die Hübl'sche Jodlösung.* Vf. hat sich von der Haltbarkeit der Hübl'schen Jodlsg. nach Wijs (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31.** 750; C. **98.** I. 1042) überzeugt, sie zeigte nach 16 Tagen eine Abnahme der ursprünglich vorhandenen Halogenmenge um nur 0,94°/₀. Nach Vf.'s Erfahrungen sind aber bei trocknenden Ölen die Resultate nach der Wijs'schen Methode von den v. Hübl'schen Zahlen ziemlich abweichend. Statt 151 nach Hübl wurden 163,9—169 nach Wijs gefunden. Die Haltbarkeit der gewöhnlichen Jodlsg. läſst sich durch Kochen am Rückfluſskühler wesentlich erhöhen. Vf. kochte die Mischung der Lsg. von 30 g Jod u. 25 g Sublimat in je 500 ccm 98°/₀igem A. eine Stunde lang am Rückfluſskühler. Der Titer war nach 3 Tagen noch unverändert, nahm nach 4 Tagen um 0,75°/₀, nach 8 Tagen um 1,5°/₀, nach 12 um 2,88°/₀, nach 25 um 5,62°/₀, nach 39 um 8,12°/₀ ab. (Chem.-Ztg. **25.** 540. 26/6.) Woy.

Karl Windisch, *Mitteilungen aus der analytischen Praxis.* (Schluſs von S. 240.) Glycerin wurde in 13 Weinen bestimmt. Das Alkohol-Glycerinverhältnis war bei einer Probe 6,0, bei den anderen 7,2—12,0. Die Versuchsstation pflegt den Glyceringehalt der Weine nur in besonderen Fällen zu bestimmen. Bei 104 Weinen wurden die flüchtigen SS. bestimmt. An die Resultate knüpft Vf. Bemerkungen über die Beurteilung der Weine auf Grund ihres Gehaltes an flüchtigen SS. Von 23 Weinen hatten 5 einen Möslinger'schen Säurerest unter 0,28 g in 100 ccm. In 15 Handelsweinen ging die Gesamt-SO_2, nach Ripper bestimmt, von 10,2—124,2 mg im Liter. 2 Weine mit 48 und 38,4 mg freier SO_2 hatten rauhen Geschmack und kratzenden Nachgeschmack, der von dieser S. herrührte. Der Gehalt an gebundener SO_2 schwankte von 6,4—118,4 mg, trat aber geschmacklich in keiner Weise hervor. 2 künstliche, mit CO_2 imprägnierte Moselweine hatten 0,1765 und 0,1760 g CO_2 in 100 ccm. Ein spanischer Süſswein hatte D. 1,2235, A. 5,77 g, Gesamtextrakt 60,56 g, Mineralbestandteile 0,819 g, Invertzucker 54,08 g, zuckerfreies Extrakt 6,48 g, Gesamtsäure 0,41 g, Rohglycerin 0,886 g, P_2O_5 0,088 g in 100 ccm. Der überaus stark konz. Wein wurde gleichwohl als Süſswein erklärt, denn es gebe keine obere Grenze, bis zu der die Konzentration getrieben werden könne, ohne daſs der Wein den Charakter als Süſswein verliere. In einem Schaumwein wurden 0,0119 g Saccharin in 100 ccm gefunden. Bodensätze in Flaschenweinen bestanden allermeist aus Weinstein.

Das Geisenheimer Grundwasser zeigt, ähnlich wie andere alte Kulturstätten des Rheins, hohen Gehalt an Chlor u. Salpetersäure (0,092 g Chlor und 0,151 g $NaNO_3$ pro Liter). Ein W. mit hohem Gehalt an Eisencarbonat färbte mit ihm vermischten Wein blauschwarz. Ein Stärkezucker hatte 61°/₀ unter gewöhnlichen Umständen mit reiner Weinhefe vergärende Stoffe. Auf Veranlassung einer Wegebauverwaltung wurden Verss. gemacht, ob die **Früchte der Eberesche, Sorbus aucuparia,** sich irgend wie verwerten ließen. Die reifen Beeren gaben einen eigenartig riechenden Saft, D. 1,0538, mit Gesamtsäure als Weinsäure 3,15 g, nur Spuren flüchtiger S., 13,94 g Extrakt nach WINDISCH, 5,17 g Invertzucker, ohne Rohrzucker, 8,77 g zuckerfreiem Extrakt u. 0,678 g Asche im 100 ccm. Alkalität der Asche = 26,4 ccm $^1/_4$n. Lauge. Der Zucker vergor vollständig. Zur Herst. eines weinartigen Getränkes ist die Vogelbeere nicht geeignet, da sie einen abführend wirkenden Stoff enthalten soll, könnte aber einen Edelbranntwein liefern. (Chem.-Ztg. **25.** 557—59. 29/6. Ökonomische Versuchsstation zu Geisenheim a./Rh.) WOY.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12k. Nr. 121743 vom 9/10. 1900. [6/7. 1901].

Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Aktien-Gesellschaft, Berlin, *Abtreibeapparat für Ammoniakwasser*. Bei diesem in üblicher Weise aus einzelnen Zellen zusammengesetzten Kolonnenabtreibeapparat werden die die Dampfeintrittsstutzen in den einzelnen Zellenböden abdeckenden, am unteren Rande ausgezackten Hauben, welche lösbar angeordnet sind, durch darüber liegende, in der Kolonnenwand feststellbare Stangen in ihrer Lage durch Festdrücken gegen den Zellenboden gesichert. Diese Stangen halten aber auch zugleich die lösbar angeordneten senkrechten Zwischenwände, welche in jeder Zelle angeordnet sind und der ammoniakalischen Fl. einen Zickzackweg durch jede einzelne Zelle vorschreiben, in ihrer Lage fest, indem sie sich in entsprechende, in der oberen Kante der Zwischenwände eingeschnittene Kerben legen.

Kl. 12o. Nr. 122097 vom 2/3. 1900. [6/7. 1901].

Heine & Co., Leipzig, *Verfahren zur Gewinnung der alkoholischen Bestandteile des westindischen Sandelholzöls*. Das *Amyrol*, wie die Sesquiterpenalkohole des westindischen Sandelholzöls genannt werden, kann in reinem Zustande und nahezu farb- u. geruchlos erhalten werden, indem man das Öl zunächst durch Alkali oder andere verseifend wirkende Agenzien verseift und dann das verseifte Öl der fraktionierten Dest. im Vakuum oder mit überhitztem Wasserdampf unterwirft. Durch dieses Verf. werden die Ester verseift und sowohl die aromatisch riechenden wie färbenden und geruchlosen Anteile des Öls (letztere bestehen hauptsächlich aus Sesquiterpenen), welche nicht aus Amyrol bestehen und im allgemeinen einen niedrigeren Kp. wie letzteres besitzen und noch unbekannt sind, zerstört (verharzt), bezw. entfernt.

Das Amyrol ist eine dem venezianischen Terpentin ähnliche, dicke, viskose, nahezu farblose Fl. von sehr schwachem, aromatischem Geruch u. etwas bitterlichem Geschmack, l. in 3—3,5 Tln. 70°/₀ig. (Vol.) Spiritus bei 20°. Amyrol hat eine optische Drehung von ca. +25° (100 mm-Rohr) und ein D^{15}. von 0,980—0,982; Kp_{748}. 299 bis 301°, Kp_{10}. 152—153°.

Beim mehrstündigen Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid tritt im Gegensatz zum *Santalol* des ostindischen Sandelholzöls (vgl. die Patentschriften 110485 u. 116815; C. **1900.** II. 462 und **1901.** I. 148) anstatt der Esterifizierung Wasserabspaltung ein. Auch die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid ist unvollkommen, weil der gebildete Essigsäureester sich beim längeren Kochen wieder in Essigsäure und Sesquiterpen spaltet. Das Amyrol besteht wahrscheinlich aus zwei einander sehr ähnlichen Ses-

quiterpenalkoholen der Formel $C_{15}H_{26}O$, welche fast gleichen Kp. und gleiches D. besitzen, sich aber vielleicht durch die optische Drehung unterscheiden.

Kl. 12p. Nr. 122287 vom 5/8. 1900. [10/7. 1901].

A. Michaelis, Rostock, *Verfahren zur Darstellung von 1-Phenyl-2,3-dimethylthiopyrazolon.* Zur Darst. von *1-Phenyl-2,3-dimethylthiopyrazolon* läfst man in wss. oder alkoh. Lsg. Metallsulfide oder Sulfhydrate auf 1-Phenyl-3-methyl-5-chlopyrazolonhalogenmethylate einwirken. 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-thiopyrazolon, $C_{11}H_{12}N_2S$, bildet dicke, weifse Krystalle, F. 166°, mäfsig ll. in W., ll. in A., swl. in Ä. Bildet ein schön krystallisierendes Chlorhydrat. Das 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-thiopyrazolon soll in der Medizin Anwendung finden.

Kl. 22a. Nr. 122457 vom 16/1. 1900. [11/7. 1901].

Levinstein Limited, Manchester, *Verfahren zur Darstellung sekundärer Disazofarbstoffe aus Acetyl-p-amidobenzolazo-α-naphtylamin.* Wenn man *Acetyl-p-amidobenzolazo-α-naphtylamin* (vgl. Patentschrift 78552; Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. R. 258; C. **95**. I. 717) diazotiert und mit einer der beiden *Naphtolsulfosäuren R* oder SCHÄFFER verbindet und hierauf die Acetylgruppe abspaltet, so entstehen Azofarbstoffe, welche W o l l e in neutralem oder essigsaurem Bade tiefschwarz, licht- und waschecht färben.

Kl. 22e. Nr. 122353 vom 15/5. 1900. [6/7. 1901].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen mittels aromatischer Amidobenzylbasen.* G e w i s s e a r o m a t i s c h e B a s e n, welche die zweiwertige Gruppe NH—CH_2 oder NR—CH_2 (worin R = Alkyl), b e i d e r s e i t s a n a r o m a t i s c h e K e r n k o h l e n s t o f f a t o m e gebunden, enthalten, wirken in eigentümlicher Weise verändernd auf solche Steinkohlenteerfarbstoffe ein, welche die primäre oder sekundäre Amidogruppe ein oder mehrere Male im Molekül enthalten. Solche Basen sind:

I. *das o- und p-Amidobenzylanilin*, deren Homologe und stickstoffalkylierte Derivate, erhältlich nach den Verf. der Patentschriften 87934 u. 104230, sowie 105797 und 108064 (vgl. C. **96**. II. 952; **99**. II. 950; **1900**. I. 496 u. 1112);

II. *der Anhydro-p-amidobenzylalkohol*, *Anhydro-p-amido-m-tolylalkohol*, sowie die *stickstoffalkylierten p-Amidobenzylalkohole*;

III. d i e j e n i g e n P r o d u k t e, welche entstehen a. durch die umlagernde Wirkung von Mineralsäuren auf *Anhydroformaldehydanilin*, auf die drei *Anhydroformaldehydtoluidine* und auf die sämtlichen isomeren *Anhydroformaldehydxylidine*, oder b. durch die Wechselwirkung molekularer Mengen Formaldehyd einerseits und einer Anilinbasis andererseits in Ggw. einer anorganischen Säure — organische SS. wirken unvollständig —, wobei unter der Bezeichnung „*Anilinbasis*" zu verstehen sind: Anilin, die drei isomeren Toluidine und die sämtlichen isomeren Xylidine. Die Basen der Gruppe III. werden gemeinhin als *Amidobenzylalkohole*, *bezw. deren Anhydride* derselben angesprochen.

Ferner erleiden eine Anzahl von Farbstoffen, welche zwar keine Amidogruppen im Molekül enthalten, den Amidofarbstoffen aber immerhin nahe stehen, unter der Einw. der oben genannten Basen tiefgreifende Veränderungen, wodurch sie in ihren tinktoriellen Eigenschaften wesentlich veredelt werden. Es sind dies diejenigen Farbstoffe, welche durch die Einw. von Alkalien mit oder ohne Anwendung von Reduktionsmitteln auf die *p-Nitrotoluolsulfosäuren* entstehen und gewöhnlich als *Nitroso-*, *Nitro-*, *Azoxy-* oder *Azoderivate der Stilbendisulfosäure* angesprochen werden. Im Handel sind diese Farbstoffe bekannt unter den Namen: *Direktgelb*, *Direktorange*, *Mikadogelb*, *Mikadoorange* etc.

Die praktische Ausführung des vorliegenden Verf. kann entweder mit den in Frage stehenden Farbstoffen i n S u b s t a n z oder a u f d e r F a s e r vorgenommen werden. Das erzielte Endresultat ist in erster Linie bedingt durch die Wahl des zu verändernden Farbstoffes, in zweiter Linie aber abhängig von der Wahl der verändernden

Basis. Endlich ist zu bemerken, daſs sich hier die Veränderung weniger durch eine augenfällige Nüancenverschiebung, als vielmehr durch eine auſserordentlich gesteigerte Echtheit, namentlich Säureechtheit, der veränderten Farbstoffe kenntlich macht. Die Patentschrift beschreibt die Umwandlung des Mikadoorange G sowohl in Substanz als auf der Faser mittels der in Salzsäure gelösten Base, welche entsteht, wenn man molekulare Mengen salzsaures Rohtoluidin (Mischung von o- u. p-) in wss. Lsg. mit Formaldehyd behandelt.

Kl. 39b. Nr. 122272 vom 10/10. 99. [9/7. 1901].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung celluloidähnlicher Massen.* Der bei der üblichen Celluloiddarstellung bisher verwendete Campher, bezw. dessen Ersatzmittel, sollen nach vorliegender Erfindung ganz oder teilweise durch aromatische Sulfosäurederivate, welche sich von Chloriden, Estern und Amiden ableiten, ersetzt werden. Diese Derivate lassen sich ausdrücken durch die allgemeine Formel $R—SO_2·A$, worin R ein aromatisches Radikal, bezw. ein Substitutionsprod. eines solchen u. A entweder einen aliphatischen, bezw. aromatischen Ätherrest, wie —O-Alkyl (d. h. Rest eines ein- oder mehrwertigen Alkohols) und -O-Alphyl (d. h. Rest eines ein- oder mehrwertigen Phenols); oder eine NH_2-Gruppe, welche unsubstituiert, ein- und zweimal substituiert sein kann, bedeutet. So besitzen z. B. die aus dem Nebenprodukt der Saccharinfabrikation, dem *p-Toluolsulfochlorid*, herstellbaren Derivate wie *p-Toluolsulfosäurealkylester (p-Toluolsulfosäureäthylester, -glycerinester etc.), p-Toluolsulfosäurealphylester (p-Toluolsulfosäurephenylester, -kresylester etc.)*, *p-Toluolsulfamide* wie *p-Toluolsulfanilid, -äthylanilid* u. ganz besonders *p-Toluolsulfoalkyl- und dialkylamide* die Eigenschaft, sich als Campherersatz verwenden zu lassen. Auch p-Toluolsulfochlorid ist als solcher verwendbar, wo Metallteile und dergl. nicht in Anwendung kommen.

Kl. 39b Nr. 122273 vom 24/12. 99. [8/7. 1901].

Reuben Hilton Chase, London, *Verfahren zur Herstellung eines als Zusatz zu Kautschuk dienenden Stoffes.* Langsam trocknende vegetabilische Öle, wie Raps- und Rübsamenöl werden mit gepulvertem Graphit vermischt, worauf man unter Erhitzung gleichzeitig Schwefelsäure u. Schwefelchlorür zugiebt. Die Schwefelsäure soll dabei teilweise verseifend auf das Öl wirken, und das so verseifte Öl soll durch sorgfältiges Rühren rasch und fein zerteilt werden, so daſs das Schwefelchlorür leicht Zugang zu den einzelnen Teilchen des verseiften Öles findet. Es wird hierdurch ermöglicht, den Schwefelchlorürverbrauch, der früher 20% betrug, auf 5% herabzubringen.

Kl. 53i. Nr. 122168 vom 1/9. 1900. [11/7. 1901].

Force Société anonyme, Auvers (Belgien), *Verfahren zur Gewinnung des Protoplasmas der Hefe.* Man führt die Behandlung der *Hefe* mit Gummi arabicum, Chlornatrium, Natriumcarbonat oder einer anderen, die Hefe verflüssigenden Substanz bei niederer Temperatur in der Weise aus, daſs die in Gärung befindliche Mischung aus genannten Substanzen und Hefe von Zeit zu Zeit mit einer neuen Menge Hefe vermischt wird. Es kann so mit einer geringen Menge des Verflüssigungsmittels eine groſse Menge Hefe verarbeitet werden.

Kl. 78c. Nr. 122151 vom 6/1. 1900. [8/7. 1901].

Charles Girard, Paris, *Verfahren zur Darstellung von Pikraten.* Die übliche Darst. der Pikrate durch Umsetzung oder durch Absättigen einer wss. Pikrinsäurelsg. bietet groſse Explosionsgefahren. Dieselben werden vermieden, wenn man eine ölige Lsg. von Pikrinsäure mit dem betreffenden Oxyd oder Carbonat versetzt. Die letzteren können auch ersetzt werden durch ein fettsaures Salz des betreffenden Metalles, wobei sich die durch die Pikrinsäure freiwerdende Fettsäure im Öl löst. Sogleich bei Beginn des Zumischens der Base setzt die Rk. ein, und es schieſst Pikrat in feinen Nadeln mit der charakteristischen Färbung aus. Es empfiehlt sich, nicht weniger als 5 kg Öl auf 10 kg Prikrinsäure zu nehmen.

Schluſs der Redaktion: den 8. Juli 1901.

R. FRIEDLAENDER & SOHN in BERLIN, NW., Carlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

W. Louguinine

Beschreibung der Hauptmethoden, welche bei der Bestimmung der Verbrennungswärme üblich sind.

112 Seiten gross-4, mit 4 Tafeln in Kupferstich und 21 Textfiguren.

Preis 10 Mark.

Der Verfasser bietet in diesem Werke eine historische Darstellung der verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen, und giebt dann eine eingehende Beschreibung von Berthelot's calorimetrischer Bombe und deren Anwendung. Den Schluss macht eine ausführliche Darlegung der bis jetzt zur Anwendung gebrachten Systeme des Eiscalorimeters.

Früher erschien in unserem Verlage:

W. Marckwald.

Ueber die Beziehungen zwischen dem Siedepunkte und der Zusammensetzung chemischer Verbindungen,

welche bisher erkannt worden sind.

55 Seiten in-8. 1887. Preis 2 Mark.

Darstellung der physikalischen Eigenschaften der chemischen Verbindungen CpHqOr

als Function der Atomsumme oder Densitätszahl p + q + r.

Von

J. A. Groshans.

Ein Band von 224 Seiten in gross-8. 1896.

Preis 6 Mark.

In dem vorliegenden Werke handelt es sich um ein neues Attribut der chemischen Elemente und Verbindungen, das vom Verfasser Densitätszahl genannt wird. Die gefundenen neuen Resultate liegen zwar ausserhalb des augenblicklich eingeschlagenen Weges der Wissenschaft, dürften sich aber für die physikalische Chemie von hoher Bedeutung erweisen.

Früher erschien von demselben Verfasser:

Des Combinaisons Chimiques Cp Hq Or

et des Nombres de Densité des Eléments.

1888. 83 pag. in-8. Preis ℳ 2.—.

Des Dissolutions aqueuses par rapport aux Nombres de Densité des Eléments.

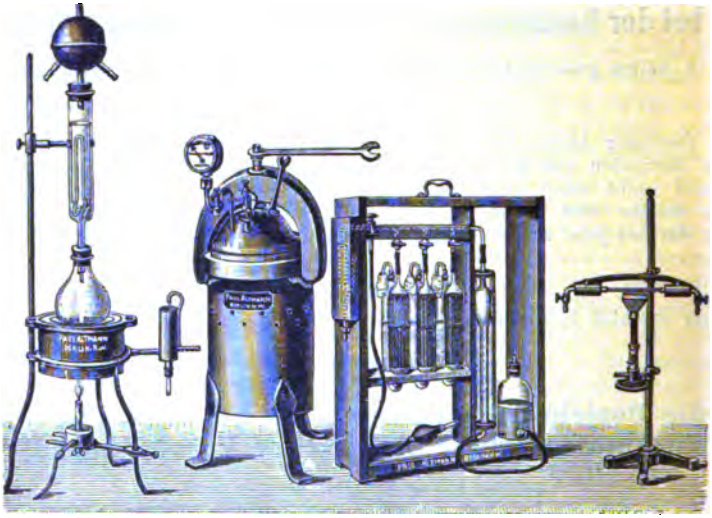
1888. 103 pag. in-8. Preis ℳ 2.40.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrirte Cataloge für Interessenten franco.

Patente Gegr. 1878
BERLIN N.W.
A. Kuhnt & R. Deissler
Gebrauchsmuster

Rouleaux-Druckermeister,

welcher in den grössten Kattundruckereien Rheinlands thätig, sucht sich bei passender Stellung zu verändern; in lang. Waare sowie Tücher erfahr., 37 J. alt u. verheirat. Offert. sub **A. J. 3** an **Rudolf Mosse, Berlin SW.** erbet.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Carlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Biograph.-litterar. Handwörterbuch

der

wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. Carl Schaedler.

Preis gebunden in Leinwand ℳ 3.60.

Werkmeister

der **Erd- und Mineralfarben-Branche**, welcher viele Jahre in einer der grössten Erdfarbenfabriken Deutschlands thätig war, sucht **anderweitig Engagement.** Ebenso ein **junger Mann von 24 Jahren,** welcher 10 Jahre auf dem Bureau einer Erdfarbenfabrik ausschliesslich in der Branche beschäftigt war.

Gefl. Offerten erbet. unter **K. M. 3558** an **Rudolf Mosse, Köln.**

R. FRIEDLAENDER & SOHN, BERLIN, NW., Carlstr. 11.

Lager-Cataloge:

Chemie: No. 412, 413, 414.

No. 412. Chemie I. Reine Chemie. Geschichte. Alchemie. Zeitschriften. Vermischtes. Lehrbücher. Mineralogische Chemie. Physikal. Chemie.

No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie. Physiologische Chemie. Agricultur-Chemie. Pharmacie. Nahrungsmittel. Wasser. Luft.

No. 414. Chemie III. Chemische Technologie. Explosivstoffe. Oele. Farben. Glas. Papier. Metallurgie. Zucker. Gährungs-Chemie.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: J. Leschinski, Berlin.

Nr. 5.
S. 329—384.

1901. Bd. II.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen chemischen Gesellschaft.
Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt
in Leipzig, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren:
Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Ing.-Chemiker P. Dauge in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Prof. Dr. E. Fromm in Freiburg i. B. — J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. Mach in Marburg. — Dr. F. Mühlert in Elberfeld. — Dr. Th. Posner in Greifswald. — Dr. B. Prager in Berlin. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Dr. O. Ruff in Berlin. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Prof. Dr. M. Siegfried in Leipzig. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

72. Jahrgang (5. Folge. 5. Jahrgang) 1901. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Apparate. Neue Laboratoriumsapparate 329. — S. W. Young, Ein elektrisch zu erhitzender und elektrisch zu kontrollierender Thermostat 329.

Anorganische Chemie. W. Manchot und J. Herzog, Unters. über den Reaktionsmechanismus etc. 330. — W. Manchot, Über Sauerstoffaktivierung durch Eisenoxydul 331. — G. Carrara, Bezüglich des Hydrats des Sulfurylchlorids etc. 331. — J. Matuschek, Einfluß des Sonnenlichtes auf Lösungen etc. 332. — D. Dobrosserdow, Über Doppelsalze des Quecksilberjodids etc. 332. — S. Tanatar, Wismutsuboxyd 332; Kadmiumquadrantoxyd 332.

Organische Chemie. N. Demjanow, Einwirkung von Salpetersäure auf Propylen etc. 333. — Hermann Matthes, Zur Kenntnis der Alkoholbasen 333. — Giacomo Ponzio, Einwirkung von Salpetersäure etc. 334; Über die symmetrischen α-Diketone der Fettreihe 334. — Wilhelm Wislicenus und Charles L. Wolff, Über geometrisch isomere Abkömmlinge des Formylpropionsäureesters 335. — A. Nastjukow, Unters. über Oxycellulosen 335. — N. Demjanow u. M. Luschnikow, Einwirkung von salpetriger Säure etc. 335. — Eugen Bamberger u. Adolf Rising, Einfluß von Methyl etc. 336; Über 2,6-Dimethylphenylhydroxylamin etc. 338. — C. A. Bischoff, Studien über Verkettungen: LVII. Phenoxyfettsäurenitroanilide 340; LVIII. Umsetzung von Natriumphenolat mit den α-Bromfettsäurederivaten des Methyl- und Äthylanilins 341; LIX. Umsetzungen von Natriumphenolat mit α-Bromfettsäurederivaten des Benzylanilins etc. 342. — W. Manchot und J. Herzog, Die Autoxydation des Hydrazobenzols 343. — Eug. Bamberger und Otto Schmidt, Über isomere Hydrazone 343. — Eug. Bamberger und Jac. Grob, Zur Kenntnis des Benzaldehydphenylhydrazons 344. — Eug. Bamberger und Thor Scheutz, Über Oxydation aromatischer und aliphatischer Aldoxime 345. — G. Antonio Venturi, Über das Benzylcarvakrol etc. 345. — G. Mazzara und P. Guarnieri, Einwirkung von Sulfurylchlorid auf den Äthyläther der Gallussäure 346. — N. Demjanow, Einwirkung von Salpetersäureanhydrid auf Camphen 346. — N. Kursanow, Über Halogenderivate des Menthols etc. 346. — Mario Betti, Allgemeine Kondensationsreaktion zwischen β-Naphtol, Aldehyden und Aminen 347. — H. Erdmann, Zur Überführung von Anthranilsäurederivaten in Indigo 348. — E. Kohner, Einwirkung von Formaldehyd etc. auf Anthranil-

säure 349. — D. Vorländer u. Ph. Schubart, Konstitution des Indigokarmins 350. — W. Manchot u. J. Herzog, Oxydation des Indigweißes 350. — Otto Ruff u. Viktor Stein, Lichtempfindlichkeit von Diazoverbb., besonders von 3-Diazocarbazol etc. 351. — F. Kunckell u. P. Donath, Über μ-α,N-substituierte Imidazole 352. — Guido Pellizzari u. Antonio Alciatore, Trisubstitutionsderivate des 1,3,4-Triazols 353. — St. v. Kostanecki und J. Tambor, Über das 3'-Oxyflavon 354. — P. Backe, Einwirkung von Cuminol auf α-Pikolin 354. — W. Castner, Über o-Nitrophenyl-β-äthyl-α-pikolylalkin etc. 355. — Alfred Kirpal, Das Betaïn der Chinolinsäure 355. — H. Défournel, Über das basische Chininsaccharinat 357. — Richard Willstätter und Charles Hollander, Synthese der Ecgoninsäure 357. — Martin Heidrich, Über das N-Methyl-α-vinylpiperidin 358. — Sigmund Fränkel und Leo Langstein, Spaltungsprodukte des Eiweißes bei der Verdauung 358. — Walter Erb, Über das Salzsäurebindungsvermögen einiger reiner Eiweißkörper 359. — Friedrich Krüger, Über die Fällbarkeit einiger Eiweißkörper durch Chloroform 359.

Physiologische Chemie. E. Schulze, Zusammensetzung einiger Koniferensamen 360. — E. Winterstein, Die stickstoffhaltigen Bestandteile grüner Blätter 360. — Richard Otto, Zusammensetzung des einjährigen Holzes der Obstbäume etc. 361; Zusammensetzung verschiedener Apfelsorten 361; Veränderung in der chemischen Zusammensetzung der Äpfel beim Lagern 361. — Richard Windisch, Einwirkung des Formaldehyds auf die Keimung 361. — Wilhelm Kinzel, Keimung von Cuscuta lupuliformis Krocker 362. — W. Zaleski, Eiweißbildung in den Pflanzen 362. — P. Bielfeld, Zur Frage über die amylolytische Wirkung des Speichels 362. — Friedrich Krüger, Zur Kenntnis der quantitativen Pepsinwirkung 362. — Fr. N. Schulz, Ursache der Zunahme der Eiweißzersetzung während des Hungerns 363. — Leon Asher und Holmes C. Jackson, Bildung der Milchsäure im Blute etc. 363.

Gärungschemie und Bakteriologie. S. Küttner u. Chr. Ulrich, Der Nachweis einer Beimischung von Bierhefe in Preßhefe nach Bau 363. — H. Herzfeld, Zum Nachweis von Bierhefe in Preßhefe 363. — J. Grüss, Über Oxydaseerscheinungen der Hefe 364. — R. Albert, Neuere Versuche mit zellenfreier Gärung 364. — J. Grüss, Über Oxydaseerscheinungen der Hefe 364. — Gab. Bertrand und R. Sazerac, Über eine biochemische Differenzierung der zwei hauptsächlichsten Essigfermente 365.

Pharmazeutische Chemie. C. Binz, Der Gehalt natürlicher Eisenwässer an gelöstem Eisen 365. — A. Schulte im Hofe, Die Kultur und Fabrikation von Thee in Britisch-Indien etc. 365. — Martin Jacoby, Chemische Natur des Ricins 366. — Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten 366. — Heinrich Zellner, Über Roborat 367. — G. Kassner, Über Roborin 367.

Agrikulturchemie. R. Ulbricht, Ein Glashaus mit fahrbarem Dach etc. 367. — C. Fruwirth, Samenfarbe etc. in einzelnen Köpfen bei Rotklee 367. — Th. Seliwanoff, Drainwässer etc. der Rieselfelder der Stadt Odessa 368. — W. A. Withers u. G. S. Fraps, Das Verhältnis der Salpeterbildung einiger Düngemittel 368. — F. W. Dafert u. Ad. Halla, Auftreten von freiem Jod im Chilesalpeter 368. — F. Nobbe, Apparat zur quantitativen Befeuchtung der Keimbetten bei Samenprüfungen 369. — Albert Atterberg, Variationen der Nährstoffgehalte bei dem Hafer 369. — Albert Koehler, Erbsen, Bohnen, Wicken etc. 369. — O. Kellner, O. Zahn und H. v. Gillern, Fütterungsversuche mit Melasse etc. 369.

Mineralogische und geologische Chemie. A. de Schulten, Synthese des Boronatrocalcits 370. — J. Strüver, Eine chemische Reaktion zwischen Hauerit und einigen Metallen bei gewöhnlicher Temperatur 370. — J. Strüver, Chemische Reaktion der natürlichen Eisensulfide und des gediegenen Schwefels auf Kupfer und Silber bei gewöhnlicher Temperatur 370. — F. Zambonini, Merkwürdiges Mineral von Casal Brunori bei Rom 370. — A. Vesterberg, Chemische Studien über Dolomit und Magnesit 371. — J. Grimmer, Das Asbestvorkommen von Alilovci im Bezirke Sauskimost 372. — C. Klein, Über den Brushit von der Insel Mona 372. — B. Neumann u. E. Wittich, Natürliches Kadmiumoxyd 372. — W. Meyerhoffer u. F. G. Cottrell, Über ein saures Tripelsalz 372.

Analytische Chemie. H. J. Wheeler und B. L. Hartwell, Ein Apparat zur Fettbestimmung 373. — H. Puchner, Bestimmung der Trockensubstanz in Bodenproben 373. — Rudolf Woy, Bewertung des Stickstoffs in Knochenmehl 374. — Ladislaus v. Széll, Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten 374. — R. Hartmann, Volumetrische Bestimmung des Chromoxyds in Chromoxydbeizen 375. — J. Flath, Bestimmung geringer Mengen Zink in Spateisenstein 375. — F. Strohmer, Refraktion wässeriger Kohlehydratlösungen 375. — A. J. Swaving, Einfluß der Fütterung etc. auf die Reichert-Meißl'sche Zahl der holländischen Butter 375. — Karl Dieterich, Zur Wertbestimmung des Gummi arabicum 376. — A. Zega, Zur Unters. von Mehl 376. — E. Merck, Wasserstoffsuperoxyd zu Magenausspülungen bei Blausäurevergiftungen 376.

Technische Chemie. F. Foerster, Einfluß von Anodenkohlen etc. 376. — O. Sandmann, Die Carbidindustrie etc. 377. — Karl Zulkowski, Zur Erhärtungstheorie der hydraulischen Bindemittel 377. — Christian Göttig, Über Fortschritte auf dem Gebiete der Reduktionsversilberung 378. — S. Stauko, Quantitative Bestimmung der Alkalität etc.

in den Zuckerfabrikationsprodukten 378. — Berthold Heinze, Einiges über die Krankheiten und Fehler beim Weine etc. 378. — P. D. Zacharias, Über die Theorie des Färbevorgangs 379.

Patente 379.

Namenregister.

Albert, R. 364.
Alciatore, A. 353.
Asher, L. 363.
Atterberg, A. 369.
Backe, P. 354.
Bamberger, E. 336. 338. 343. 344. 345.
Bertrand, G. 365.
Betti, M. 347.
Bielfeld, P. 362.
Binz, C. 365.
Bischoff, C. A. 340. 341. 342.
Bloch, J. 341.
Carrara, G. 331.
Castner, W. 355.
Cottrell, F. G. 372.
Dafert, F. W. 368.
Défournel, H. 357.
Demjanow, N. 333. 335. 346.
Denissenko, P. 343.
Dobrosserdow, D. 332.
Donath, P. 352.
Dieterich, K. 376.
Erb, W. 359.
Erdmann, H. 348.
Flath, J. 375.
Foerster, F. 376.
Fränkel, S. 358.
Fraps, G. S. 368.
Fruwirth, C. 367.
Gerbert S. 341.
Gillern, H. v. 369.
Glaser, F. 331.
Göttig, C. 378.
Grimmer, J. 372.
Grob, J. 344.
Grüss, J. 364.
Guarnieri, P. 346.
Halla, A. 368.
Hartwell, B. L. 373.
Hartmann, R. 375.
Heidrich, M. 358.
Heinze, B. 378.
Herzfeld, H. 363.
Herzog, J. 330. 343. 350.
Hirschfeld, S. 340.
Hofe, A. Schulte im 365.
Hollander, C. 357.
Jackson, H. C. 363.
Jacoby, M. 366.
Kassner, G. 367.
Kellner, O. 369.
Kinzel, W. 362.
Kirpal, A. 355.
Kissin, W. 342.
Klein, C. 372.
Koehler, A. 369.
Kohner, E. 349.
Kostanecki, S. v. 354.
Krause, K. 340.
Krüger, F. 359. 362.
Küttner, S. 363.
Kunckell, F. 352.
Kunz-Krause, H. 365.
Kursanow, N. 346.
Langstein, L. 358.
Luschnikow, M. 335.
Manchot, W. 330. 331. 343. 350.
Matthes, H. 333.
Matuschek, J. 332.
Mazzara, G. 346.
Merck, E. 376.
Meyerhoffer, W. 372.
Mitt, F. 340. 341. 342. 343.
Nastjukow, A. 335.
Neumann, B. 372.
Nobbe, F. 369.
Otto, R. 361.
Pellizzari, G. 353.
Pessis, A. 341.
Ponzio, G. 334.
Puchner, H. 373.
Rising, A. 336. 338.
Ruff, O. 351.
Sandmann, O. 377.
Sazerac, R. 365.
Schentz, T. 345.
Schmidt, O. 343.
Schubart, P. 350.
Schulten, A. de 370.
Schulz, F. N. 363.
Schulze, E. 360.
Seliwanoff, T. 368.
Stanko, S. 378.
Stein, V. 351.
Strohmer, F. 375.
Strüver, J. 370.
Swaving, A. J. 375.
Széll, L. v. 374.
Tambor, J. 354.
Tanatar, S. 332.
Ulbricht, R. 367.
Ulrich, C. 363.
Venturi, G. A. 345.
Vesterberg, A. 371.
Vorländer, D. 350.
Watschjanz, A. 340.
Werschow, S. 341.
Wheeler, H. J. 373.
Willstätter, R. 357.
Windisch, R. 361.
Winterstein, E. 360.
Wislicenus, W. 335.
Withers, W. A. 368.
Wittich, E. 372.
Wolff, C. L. 335.
Woy, R. 374.
Young, S. W. 329.
Zacharias, P. D. 379.
Zahn, O. 369.
Zaleski, W. 362.
Zambonini, F. 370.
Zega, A. 376.
Zellner, H. 367.
Zulkowski, K. 377.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 22. Juli 1901.

12o. F. 18570. **p. p-Diamidodiphenylharnstoffdisulfosäure**, Verfahren zur Darstellung einer —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 8/12. 1900.

12p. B. 27854. **(4,5)-Diacetyldiaminouracil**, Verfahren zur Darstellung von —. C. F. Boehringer & Söhne Waldhof b. Mannheim. 15/10. 1900.

12p. F. 12907. **Indoxylsäureester**, Verfahren zur Darstellung von am Stickstoff acidylierten —. Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co. Mühlheim a. M. 1/15. 1900.

22g. M. 19048. **Kohlenstoff**, Verfahren zur Herstellung von fein vertheiltem —. Dr. Wilh. Majert, Grünau b. Berlin. 24/12. 1900.

23e. St. 6719. **Natronseife**, Verfahren zur Herstellung von —. Dr. Carl Stiepel, Berlin, Invalidenstrasse 106. 28/12. 1900.

40a. M. 18987. **Eisen**, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von reinem —, aus Eisenchlorür. Firma E. Merck, Darmstadt. 1/12. 1900.

80b R. 13379. **Isoliermasse**, Herstellung einer — aus basischem Magnesiumcarbonat. Emil Rueff, New York, V. St. A. 1/8. 99.

25. Juli 1901.

12l. B. 27888. **Hydrosulfite**, Verfahren zum Haltbarmachen von festen —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 19/10. 1900.

12l. B. 28390. **Hydrosulfite**, Verfahren zum Haltbarmachen von festen —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 19/10. 1900.

12o. U. 1744. **o. o-Dinitrodyphenil**, Verfahren zur Darstellung von — und seinen Derivaten. Dr. Fritz Ullmann, Genf, Schweiz, Ecole de Chimie. 21/1. 1901.

12p. F. 12903. **Indigoreihe**, Verfahren zur Gewinnung von Leukokörpern der —. Farbwerke Mühlheim, vorm. A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. M. 10/5. 1900.

12p. O. 3441. **Jodchinin**, Verfahren zur Darstellung von — und Jodcinchonin bezw. deren Salzen. Dr. Eugen Ostermayer, Erfurt. 14/7. 1900.

22a. A. 7654. **Disazofarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines substantiven sekundären — aus Nitroamidokresolmethyläther. Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin. 29/12. 1900.

22a. F. 13189. **Azofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung substantiver — aus Dioxydinaphtylaethylendiamindisulfosäure. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 23/7. 1900.

22a. K. 18721. **Polyazofarbstoffe**, Verfahren zur

Darstellung substantiver — unter Verwendung p-Nitranilin-o-sulfosäure bezw. o-carbonsäure. Kalle & Co. Biebrich a. Rh. 19/10. 99.

22d. D. 11485. Baumwollfarbstoff, Verfahren zur Darstellung eines schwarzen schwefelhaltigen —. Dahl & Comp., Barmen. 18/4. 1901.

28a. K. 21274. Abwässer, Apparat zur Gewinnung von Fett aus —. Christoph Kremer, Wiesbaden. 2/4. 1901.

40a. H. 24984. Chlorieren, Verfahren zum — von gold- und silberhaltigen sulfidischen Mischerzen. Eugène Hildt, Paris. 3/12. 1900.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich

Die **Fabrikate** der **Sanitäts-Porzellan-Manufaktur** **W. Haldenwanger**

Abdampfschalen, Schmelztiegel, Kasserollen, Mörser etc. etc.

sind durch sämmtliche Handlungen chemisch-pharmaceutischer Apparate zu beziehen.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Carlstr. 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.

Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.

Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

R. FRIEDLAENDER & SOHN in BERLIN, NW., Carlstr. 11.

Preisermässigung.

Wir liefern bis auf Weiteres

zu dem ermässigten Preise von 2 Mark:

Grundzüge der anorganischen und organischen Chemie als Leitfaden und zu Repetitionen für Mediziner, Pharmazeuten, Chemiker etc.

von

Dr. Hugo Amsel.

Ein Band von 351 Seiten in kl.-Octav.

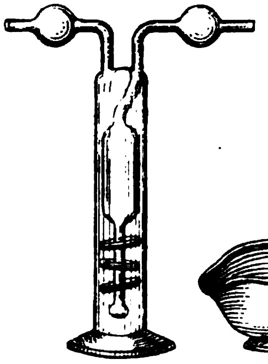
Ein kurzgefasstes Handbuch, in präciser und übersichtlicher Fassung Alles behandelnd, was die moderne Chemie an feststehenden Resultaten aufzuweisen hat, zugleich das billigste Lehr- und Uebungsbuch.

Chemisches Central-Blatt.

1901 Band II. Nr. 5. 31. Juli.

Apparate.

Neue Laboratoriumsapparate, 1. *Gaswaschflaschen nach Wetzel.* (Fig. 19.) Die Neuerung besteht in der Anbringung mehrerer Glasteller, wodurch sich die Wirkungsweise der gewöhnlichen Gaswaschflaschen noch erheblich verstärken läßt. — 2. *Mörser zur Natriumamalgambereitung nach Wetzel*, Fig. 20, besteht aus einem tiefen Porzellanmörser, dessen Pistill am unteren Ende mit einer dreieckigen Vertiefung versehen ist, in welche man bei der Darst. die Natriumstücke steckt. Beim Eintauchen des Pistills in das Quecksilber erfolgt die Rk. unter der Oberfläche, und es findet daher keine Entzündung statt. Das hergestellte Amalgam zeichnet sich



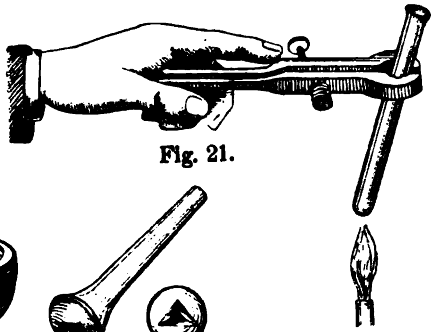


Fig. 21.

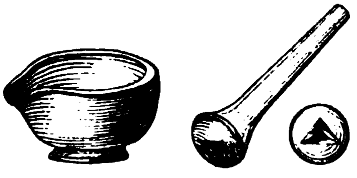


Fig. 19. Fig. 20.

durch große Reinheit (oxydfrei) und gleichmäßige Zus. aus. — 3. *Reagierglashalter nach Frank.* (Fig. 21.) Die Reagiergläser werden durch eine an der Seite befindliche Feder fest gehalten. Die Apparate sind durch MAX KAEHLER & MARTINI, Berlin W., zu beziehen. (Chem.-Ztg. **25**. 566. 3/7.) WOY.

S. W. Young, *Ein elektrisch zu erhitzender und elektrisch zu kontrollierender Thermostat.* Der App. (Fig. 22) besteht hauptsächlich aus 4 Tln., dem Bad, der Heizvorrichtung, dem Unterbrecher und dem Regulator. Das Bad kann beliebige Form haben und entspricht in seiner Anordnung dem des gebräuchlichen OSTWALD'schen Thermostaten. Als Heizvorrichtung eignen sich besonders für niedrige Temperaturen Glühlampen, welche auf einem viereckigen Brett befestigt u. mit einem Kasten aus Asbestpappe *A* umgeben sind, um die Hitze zusammen zu halten. Als Unterbrecher kann man einen gewöhnlichen telegraphischen Taster benutzen. Die Unterbrechung geschieht bei *P*, wenn der Hebel sich senkt.

Der Regulator endlich ist eine modifizierte Form des gewöhnlichen Gasregulators. In dem Rohr *S* befindet sich eim Korkstempel, welcher mit dem Eisen- oder Platindraht *W* verbunden ist. Der ganze Raum des Regulators unter dem Stempel

ist mit Quecksilber gefüllt, ebenso befindet sich über dem Stempel noch eine Schicht Quecksilber. Man erreicht so eine Verb. des Quecksilbers im Regulator mit der Batterie u. kann ferner durch Heben u. Senken des Stempels die Höhe des Quecksilbers im Kapillarrohr T beliebig regulieren. Der Draht R kann in T in jeder Höhe eingestellt werden.

Man stellt das Bad über die Heizvorrichtung und den Regulator in das Bad. Der Strom geht zunächst durch die Lampen, welche das Bad erwärmen. Dadurch erwärmt sich auch das Quecksilber und Toluol in dem Regulator und dehnt sich in dem Kapillarrohr T aus, bis der Kontakt mit dem Draht R hergestellt ist. Nun ist

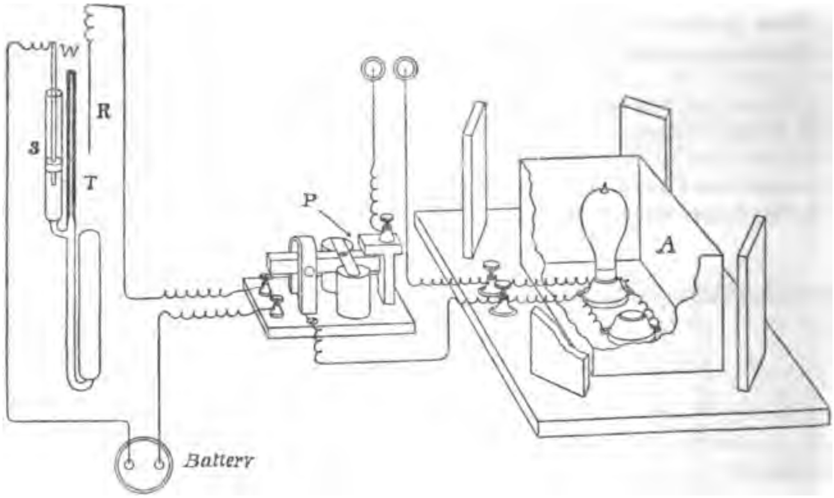


Fig. 22.

der Stromkreis durch Regulator, Batterie und Unterbrecher geschlossen, der Hebel des letzteren senkt sich, die Lampen erlöschen, und das Bad kühlt sich ab, bis der Kontakt von R u. dem Quecksilber in T wieder unterbrochen ist. Auf diese Weise bleibt die Temperatur innerhalb von $^2/_{100}$—$^3/_{100}$ Grad konstant, und es eignet sich daher der App. besonders für biologische Laboratorien. (Journ. Amer. Chem. Soc. **23**. 327—30. 20/6. [3/4.].) Fahrenhorst.

Anorganische Chemie.

W. Manchot u. **J. Herzog**, *Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus bei der Oxydation mit gasförmigem Sauerstoff.* I. Die Oxydation des Kobaltcyanürs. Die Verss. erstreckten sich auf die Bestimmung des zeitlichen Verlaufs der Sauerstoffaufnahme, wobei der Sauerstoff unter konstantem Drucke stand. Durch letzteren Umstand, wie durch Konstanthaltung der Temperatur und lebhafte Durchmischung der Flüssigkeit mit dem Gase wurde die Bedingung für konstante Konzentration des Sauerstoffs hergestellt. Zum Schütteln wurde der früher (Liebig's Ann. **316**. 318) beschriebene Apparat benutzt. Die nach dem Gesetz für Vorgänge erster Ordnung aus der Volumabnahme des Gases berechneten Konstanten stimmen besser als die für Vorgänge zweiter Ordnung geltenden. Die ersteren zeigen zwar in den späteren Stadien eines Versuchs eine Abnahme; doch wird diese Abweichung mit der Erscheinung in Zusammenhang gebracht, daſs auch das entstehende

Wasserstoffperoxyd oxydierend einwirkt. Der Vorgang der Oxydation des Kobaltcyanürs ist nach den Verss. bimolekular. Auf Grund der früheren Ansicht (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1742; C. **1900**. II. 165) über die B. des Wasserstoffperoxyds folgern die Vff., dafs der Vorgang, dessen Geschwindigkeit verfolgt wurde, die Zers. des W. durch Kobaltcyanür sei, unter der Annahme der steten Überführung des Wasserstoffs durch Sauerstoff in H_2O_2. Möglicherweise ist auch die B. eines Kobaltperoxyds in Betracht zu ziehen, doch müfste, wenn der Sauerstoff ausschliefslich dazu verbraucht würde, der Vorgang wenigstens trimolekular sein.

II. Die Oxydation des Eisenoxyduls. Die Verss. betrafen die Oxydation von Ferrooxalat, -tartrat und -citrat durch Luftsauerstoff. Besonders beim Oxalat zeigen die „Konstanten" einen starken Gang, und auch bei den anderen Salzen zeigen sich unaufgeklärte Unregelmäfsigkeiten. Da sich herausstellte, dafs bei dieser Rk. Sauerstoff aktiviert wurde, wurde bei den folgenden Verss. arsenige S. als Acceptor zugesetzt. Die Verss. mit Tartrat u. Citrat ergaben in der That eine bessere Übereinstimmung der monomolekularen Konstanten, während die bimolekularen einen ausgesprocheneren Gang zeigen. Eine zureichende Erklärung der Autooxydation, bei der kein Wasserstoffperoxyd gebildet wird, kann bislang nicht gegeben werden, wenn auch einige Vermutungen ausgesprochen werden. Die Unters. wird fortgesetzt. (Z. anorg. Ch. **27**. 397—419. 10/7. [April.] Göttingen. Chem. Inst.) Böttger.

W. Manchot, *Über Sauerstoffaktivierung durch Eisenoxydul.* (Unter Mitwirkung von **F. Glaser**.) Die bei der Oxydation alkalischer Ferrotartrat- u. -citratlösungen durch Luftsauerstoff beobachteten Unregelmäfsigkeiten (siehe vorhergehendes Ref.), die auf vermehrter Absorption beruhen, führten zu Verss., die Frage, ob sich ein Superoxyd des Eisens bildet, durch Anwendung einer grofsen Menge Arsenit, wodurch der gesamte aktivierte Sauerstoff aufgenommen wird, zu entscheiden. Thatsächlich tritt die rotbraune Farbe des Hydroxyds erst auf, wenn die doppelte der dem Übergang von Oxydul in Oxyd entsprechenden Menge Sauerstoff verbraucht ist. Die gefundenen Absorptionen erreichen nicht ganz die Werte, die für die Aufnahme von einem Verbindungsgewicht O berechnet sind. Durch Vermehrung des Arsenits war eine gröfsere Annäherung zu erreichen, die direkte Oxydation der arsenigen S. durch Luftsauerstoff konnte durch Anwendung von Kaliumcarbonat für Hydroxyd eingeschränkt werden. Es ist durch die Verss. der Beweis erbracht, dafs das Verhältnis des aktivierten zu dem für die B. des Eisenoxyds verbrauchten Sauerstoffs 1 : 1 ist, dagegen scheint kein Wasserstoffperoxyd zu entstehen, sondern primär das Superoxyd FeO_2. Zum Schlusse weist der Vf. auf den mutmafslichen Zusammenhang hin, den diese Beobachtung mit der physiologischen Bedeutung des Eisens und mit natürlichen Verwitterungsvorgängen hat. Auch für Chromverbb. ist der qualitative Nachweis der Sauerstoffaktivierung erbracht. Verss. mit Mangan sind im Gange. (Z. anorg. Chem. **27**. 420—31. 10/7. [April.] Göttingen. Chem. Inst.) Böttger.

G. Carrara, *Bezüglich des Hydrats des Sulfurylchlorids und seiner unveränderten Lösung in Wasser.* Gegenüber v. Baeyer und Villiger (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 736; C. **1901**. I. 878) betont Vf., dafs unter den Bedingungen, unter denen er und Zoppellari (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **8**. I. 190; C. **94**. I. 992) die Zers. des Sulfurylchlorids studiert, ein krystallinisches Hydrat sich nicht hat bilden können; und dafs ein solches auch im flüssigen Zustand existiert, haben v. Baeyer u. Villiger bisher nicht bewiesen. — Nach diesen Autoren soll sich fernerhin das Sulfurylchlorid anfangs unverändert in W. lösen und erst allmählich mit demselben umsetzen. Dem kann Vf. durchaus nicht beistimmen, da, wenn man Sulfurylchlorid mittels eines Luftstromes mit W. von 0° durchschüttelt, rasch filtriert und bei derselben Temperatur Acidität und elektrische Leitfähigkeit bestimmt, diese

Konstanten unverändert dieselben bleiben, ob man die Messungen sofort unmittelbar nach dem Abscheiden des Sulfurylchlorids oder nach kurzem Erhitzen auf 70° und daraufffolgendem Abkühlen oder nach zweitägigem Stehen der Fl. bei gewöhnlicher Temperatur ausführt. (Gaz. chim. ital. **31**. I. 450—52. 3/7. [1/6.].) Roth.

J. **Matuschek**, *Über den Einflufs des Sonnenlichtes auf Lösungen von gelbem Blutlaugensalz in Wasser.* (Vgl. S. 171.) Wss. Lsgg. des gelben Blutlaugensalzes zersetzen sich durch Sonnenbelichtung nach der Gleichung:

$$2\,Fe(CN)_2 + 4\,KCN + 6\,H_2O = Fe_2(OH)_6 + 6\,KCN + 6\,HCN.$$

Die Mengen des ausgeschiedenen $Fe_2(OH)_6$ nehmen in derselben arithmetrischen Reihe zu, wie die Konzentrationen der Lsgg. abnehmen. (Chem.-Ztg. **25**. 565—66. Trautenau.) Woy.

D. **Dobrosserdow**, *Über Doppelsalze des Quecksilberjodids mit Nickel- u. Kobaltjodid.* Durch Zusammenbringen der Komponenten und Verdunstenlassen der Lsg. im Vakuum über H_2SO_4 entsteht die *Verbindung* $NiJ_2 \cdot 2HgJ_2 \cdot 6H_2O$, schmutziggrüne, hygroskopische Prismen, welche durch Einw. von W. oder durch Reiben HgJ_2 abscheiden, ll. in Aceton und A. Ä. bildet zwei Schichten. Durch anhaltendes Trocknen scheint sich die wasserfreie Verb. zu bilden. Aus der Mutterlauge krystallisiert die *Verbindung* $NiJ_2 \cdot HgJ_2 \cdot 6H_2O$. Graugrüne Krystalle, welche durch W. nicht zers. werden. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben obigen.

Auf die gleiche Weise und mit analogen Eigenschaften wurde die *Verbindung* $CoJ_2 \cdot 2HgJ_2 \cdot 6H_2O$ erhalten. Farbe u. Habitus an Chromalaun erinnernd. Die der Nickelverb. entsprechende *Verbindung* $CoJ_2 \cdot HgJ_2 \cdot 6H_2O$ wurde nicht rein erhalten, die Prüfung ergab stets eine teilweise Zers. durch W. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 303—10. 14/6. Kasan. Chem. Univ.-Lab.) Dauge.

S. **Tanatar**, *Wismutsuboxyd.* Die Darst. dieses Stoffes gelang dem Vf. durch Zersetzen von basischem Wismutoxalat, $Bi_2O_2(C_2O_4)_2$, welches durch Digerieren von 100 g Wismutoxyd mit einer heifsen Lsg. der berechneten Menge Oxalsäure, Eindampfen der Lsg. zu einem dicken Brei, Absaugen u. Trocknen bei 140° gewonnen wurde. Die Zers. wurde durch Erhitzen in einer Verbrennungsröhre ausgeführt, das rückständige Suboxyd in einem Strome von Kohlendioxyd erkalten gelassen. Das beim Erhitzen aufgesammelte Gas enthielt in einem Falle nur 1,7 Volumprozente Kohlenoxyd. Das Suboxyd stellt ein schwarzes, im trockenen Zustande an der Luft beständiges Pulver dar. In Berührung mit W. zersetzt es sich langsam, rascher in h. W.; es ist ein starkes Reduktionsmittel. D^{19}. ist 7,153—7,201. Für ein Gemisch von Oxyd u. Metall berechnet sich D. zu 8,653. Durch thermochemische Messungen bei der Lsg. in doppeltnormaler HCl läfst sich zeigen, dafs 3 BiO 23,876 Cal., Bi_2O_3 dagegen 35,630 Cal., also 11,814 Cal. mehr entwickelt. — Beim Erhitzen im Kohlendioxydstrome über den Schmelzpunkt geht das Suboxyd in ein graues, anscheinend einheitliches Pulver über, welches die D. 8,552 hat und beim Auflösen in HCl die Wärmetönung des Oxyds giebt. — Aufser dieser Verb. hat der Vf. durch Erhitzen des Oxalats, $Bi_2O(C_2O_4)_2$, ein schwarzes Pulver von der Zus. Bi_2O gewonnen, mit der D^{19}. 8,356, welches sich jedoch als ein Gemisch von Suboxyd und Metall erwies. Gewisse Oxalate, die durch Fällen saurer Wismutnitratlsgg. mit Ammonoxalat erhalten werden, liefern Zersetzungsprodd., die beim Behandeln mit HCl bis 80% Metall ergeben. (Z. anorg. Ch. **27**. 437—41. 10/7. [12/4.] Odessa. Chem. Lab. d. Neuruss. Univ.) Böttger.

S. **Tanatar**, *Kadmiumquadrantoxyd.* Diesen Stoff, über den in der Litteratur unvollständige und widersprechende Angaben bestehen, hat der Vf. durch langsame

Zers. von Kadmiumoxalat in einer Verbrennungsröhre bei niedriger Temperatur dargestellt. Durch einen raschen Strom von Kohlendioxyd wird die Verunreinigung durch Metall verhindert. Das Quadrantoxyd stellt ein grünes Pulver dar, dessen Zus. durch Bestimmung des beim Lösen in halbnormaler Schwefelsäure und in Ammoniak bleibenden Kadmiums und durch Ermittelung der Gewichtszunahme beim Übergang in Oxyd festgestellt wurde.

Aus thermochemischen Beobachtungen beim Lösen des Quadrantoxyds, resp. des Oxyds in HCl ergiebt sich für äquivalente Mengen ein Unterschied von rund sieben Kalorien. Das erstere giebt 13,907, das letztere 20,300 Kalorien, woraus folgt, daſs der Zerfall des Suboxyds in Oxyd und Metall unter Verbrauch von Wärme erfolgt. Die D^{19}. des Quadrantoxyds ist 8,207—8,177. Beim Erhitzen im Kohlendioxydstrome verwandelt sich das Suboxyd in ein gelbbraunes Pulver, welches nach der Gewichtszunahme beim Oxydieren und nach dem in S. unlöslichen Metall als ein Gemenge von Metall und Oxyd anzusehen ist. Zwar kann durch Behandlung mit Hg in der Kälte das Metall nicht entzogen werden, doch hält Vf. dieses Verhalten für kein unbedingt beweiskräftiges, jedenfalls für ein weniger entscheidendes Kriterium zur Lösung dieser und ähnlicher Fragen. (Z. anorg. Chem. 27. 432—36. 10/7. [31/3.] Odessa. Chem. Lab. d. Neuruss. Univ.) BÖTTGER.

Organische Chemie.

N. Demjanow, *Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Propylen und über das Propylennitrosit.* Leitet man durch ein Gefäſs mit Ä. gleichzeitig Propylen, aus Propylenbromid und Zinkstaub dargestellt, und Stickoxyde, die durch Einw. von HNO_3 auf As_2O_3 gewonnen werden, so erhält man eine weiſse, in h. A. und Ä. wl. Substanz. Nach dem Umkrystallisieren derselben aus h. Essigester erhält man das *Propylennitrosit*, $C_3H_6O_3N_2$, in wohlausgebildeten, kurzen Prismen vom F. 119—120°. Die Verb. läſst sich durch Zinn und Salzsäure zu *Propylendiamin* reduzieren. Dasselbe wurde durch das salzsaure Salz, $C_3H_6(NH_2)_2 \cdot 2HCl$, welches aus A. u. Ä. umkrystallisiert, den F. 218—219° zeigt, und ferner durch das Platinchloriddoppelsalz, $C_3H_6(NH_2)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, identifiziert. Zum Schluſs weist der Vf. auf den Einfluſs hin, welchen die chemische Konstitution der verwendeten KW-stoffe auf die B. von Nitrositen oder Nitrosaten hat. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33. 275—79. 14/6. Moskau. Lab. d. landw. Inst.) LUTZ.

Hermann Matthes, *Beiträge zur Kenntnis der Alkoholbasen.* (2. Abhandlung.) Vf. berichtet in dieser Abhandlung über einige Glieder der tertiären Monoäthanolaminreihe.

Dipropyläthanolamin, $(C_3H_7)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$. B. aus molekularen Mengen Dipropylamin, Äthylenoxyd und W. bei 9°; farbloses, stark basisches, ammoniakalisch riechendes u. bei Zimmertemperatur etwas flüchtiges Öl, Kp_{718}. 195—196°, D^{20}_4. 0,8576, $n_D^{20} = 1,4402$, wl. in W., zll. in A. u. Ä. Pikrolonat, rautenförmige Blättchen, F. 128 bis 130°; Pikrat, hellgelbe rhombische Tafeln, F. 80—82°.

Äthanoldiisobutylamin, $(C_4H_9)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$. B. unter Verwendung von Diisobutylamin gleich derjenigen des niederen Homologen. Wasserhelles, charakteristisch durchdringend riechendes, etwas flüchtiges Öl, Kp_{734}. 213—214°, D^{20}_4. 0,8407, $n_D^{20} = 1,4355$, wl. in W. Pikrolonat, hellgelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 134—135° (Zers.); Pikrat, hellgelbe sechsseitige Prismen, F. 123—125°. Chloraurat, sternförmig angeordnete Rhomben, F. 86—88°.

Diisoamyläthanolamin, $(C_5H_{11})_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$. B. aus molekularen Mengen Diisoamylamin und Äthylenoxyd bei 150°; wasserhelles, leicht bewegliches, wenig flüchtiges Öl, Kp_{748}. 247—248°, D^{20}_4. 0,8492, $n_D^{20} = 1,4435$, swl. in W. Pikrolonat,

hellgelbe sechsseitige Blättchen (aus verd. A.), F. ca. 88°; Pikrat ölig. (LIEBIG's Ann. **316**. 311—17. 18/6. [25/2.] Jena. Chem. Lab. d. Univ.) HELLE.

Giacomo Ponzio, *Einwirkung von Salpetersäure auf die sekundären Alkohole*. In RICHTER's Lehrbuch der organischen Chemie (6. Aufl. **1900**. I. 174) findet sich angegeben, daſs sekundäre Alkohole mit HNO_3 Dinitrokohlenwasserstoffe liefern. So soll Diäthylcarbinol, $(C_2H_5)_2CHOH$, Dinitropropan geben, während in Wirklichkeit Dinitroäthan entsteht. Die gleichfalls im RICHTER (l. c.) sich findende Angabe, daſs Dinitropropan aus Diäthylketon erhalten werden kann, beruht offenbar auf einem Druckfehler, weil auf S. 233 es richtig heiſst, daſs Diäthylketon, $(C_2H_5)_2CO$, Dinitroäthan, $CH_3CH(NO_2)_2$, liefert. Im Anschluſs an frühere gemeinsam mit FILETI unternommenen Unterss. (vgl. Gaz. chim. ital. **25**. I. 233; **27**. I. 255; **28**. II. 262; J. pr. Chem. [2] **51**. 498; **55**. 186; **58**. 362; C. **95**. II. 24; **97**. I. 972; **98**. II. 965) hat Vf. in der früher (l. c.) angegebenen Weise HNO_3, D. 1,38, auf sekundäre AA. einwirken lassen. Dieselben geben dann als Hauptprodd., was CHANCEL (C. r. d. l'Acad. des sciences **94**. 399) entgangen, α-Diketone neben Dinitrokohlenwasserstoffen.

Methyläthylcarbinol, sekundärer Butylalkohol, $CH_3\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot CH_3$, 20 g dieses nach WAGNER (LIEBIG's Ann. **181**. 261) bereiteten A., Kp. 98—99°, ergab mit HNO_3 *Diacetyl*, dessen Menge als *Dioxim*, $CH_3\cdot C(NOH)\cdot C(NOH)\cdot CH_3$, F. 234° unter teilweiser Sublimation, isoliert, 2 g betrug, und *Dinitroäthan*, 0,1 g in Form seiner *Kaliumverb.* $CH_3CK(NO_2)_2$, die sich am Lichte rot färbt. — In analoger Weise ergab *Diäthylcarbinol*, $CH_3\cdot CH_2\cdot CHOHCH_2CH_3$, Kp. 113—114°, aus Diäthylketon nach der Methode von WISLICENUS (LIEBIG's Ann. **219**. 309) bereitet, (20 g) *Acetylpropionyl*, resp. 2 g seines *Dioxims*, $CH_3\cdot C(NOH)\cdot C(NOH)\cdot CH_2\cdot CH_3$, aus wss. A. Krystalle, F. 172—173°, und *Dinitroäthan*, resp. 0,2 g seiner *Kaliumverb.* — Das aus Methylbutylketon erhaltene *Methylbutylcarbinol*, $CH_3\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$, Kp_{745}. 139,5° (auf 0° bezogen), lieferte (20 g) *Acetylbutyryl*, resp. 2,5 g seines *Dioxims*, $CH_3C(NOH)C(NOH)CH_2CH_2CH_3$, aus A. Krystalle, F. 170—171°, und *Dinitrobutan*, resp. 0,8 g seiner *Kaliumverb.* $CH_3CH_2CH_2CK(NO_2)_2$, aus A. glänzende gelbe Blättchen. — Das nach FREUND u. SCHÖNFELD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 3350) aus dem Ricinusöl gewonnene *Methylhexylcarbinol*, $CH_3CH(OH)(CH_2)_5CH_3$, Kp. 176 bis 177°, ergab (20 g) *Acetylcaproyl*, d. h. 2 g seines *Dioxims*, $CH_3\cdot C(NOH)C(NOH)\cdot(CH_2)_4CH_3$, aus wss. A. Krystalle, F. 170—171°, und *Dinitrohexan*, resp. 1 g seiner *Kaliumverb.* $CH_3(CH_2)_4CK(NO_2)_2$, aus A. glänzende, gelbe Blättchen. (Gaz. chim. ital. **31**. I. 401—6. 3/7. [Januar.] Turin. Chem. Univ.-Inst.) ROTH.

Giacomo Ponzio, *Über die symmetrischen α-Diketone der Fettreihe*. (Vgl. vorst. Ref.) Die bisher unbekannten höheren *s. α-Diketone*, das Dipropionyl, Dibutyryl etc., erhält man nach Vf. durch Einw. von HNO_3 auf die entsprechenden Ketonalkohole $R\cdot CO\cdot CHOH\cdot R$. Die s. α-Diketone sind gelbe Fll., leichter als W., leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, unzers. siedend und dabei in einen gelben Dampf von diacetylartigem Geruch übergehend.

I. Dipropionyl, $CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. B. Man verwandelt das *Propionylchlorid* zunächst mittels Natrium in äther. Lsg. in das *Dipropionat* des *Diäthylacetylenglykols* und dieses mittels einer wss. KOH-Lsg. (vgl. BASSE u. KLINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1217; C. **98**. II. 13) in *Propioïn*, $CH_3\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot CH_3$. Letzteres giebt mit HNO_3, D. 1,37, das *Dipropionyl*, das durch Behandlung zunächst mit Hydroxylaminchlorhydrat und Na_2CO_3, sodann mit neuem Hydroxylaminchlorhydrat und überschüssigem NaOH vollständig in das entsprechende *Dioxim* verwandelt wird. Dieses fällt auf Zusatz von verd. HCl als weiſse M. aus. Aus Bzn. weiſse, glänzende Nadeln, $C_2H_5\cdot C(NOH)\cdot C(NOH)\cdot C_2H_5$, F. 185° unter teilweiser Sublimation, l. in A. und Ä., wl. in k. Bzn., in Chlf. und Wasser, unl. in PAe. —

II. Dibutyryl, $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot COCH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. B. Man erhält es in analoger Weise, wie das Dipropionyl, aus dem Butyrylchlorid durch Umwandlung in das *Dibutyrat* des *Dipropylacetylenglykols*, bezw. das *Butyroin*, $CH_3(CH_2)CO\cdot CH(OH)\cdot(CH_2)_2CH_3$. Daneben entsteht in sekundärer Rk. in geringer Menge *Dinitropropan*, zu dessen Isolierung man das Wasserdampfdestillat mit K_2CO_3 behandelt, mit HCl ansäuert, mit Ä. extrahiert und den Ätherextrakt mit pulverförmigem KOH versetzt. Das *Dinitropropankalium*, $C_3H_5N_2O_4K$, krystallisiert aus A. in gelben Blättchen. — *Dioxim* des *Dibutyryls*, $CH_3(CH_2)_2C(NOH)C(NOH)(CH_2)_2CH_3$. Aus Benzin lange, glänzende, feine Nadeln, F. 175°, l. in A. und Ä., unl. in W. und in PAe. — *Dibutyrylosazon*, $C_{20}H_{26}N_4$, aus A. gelbliche Prismen, F. 137° (vgl. Basse u. Klinger, l. c.). — III. *Diisobutyryl*, $(CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. B. Aus Isobutyrylchlorid durch Überführung in Diisobutyrat von Diisopropylacetylenglykol u. in Isobutyroin. Sein *Dioxim*, $C_8H_{16}O_2N_2$, krystallisiert aus Bzn. in weißen Nadeln, F. 163—164° unter teilweiser Sublimation, l. in A. und Ä., unl. in W. und PAe. — IV. Diisovaleryl, $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. B. Aus Isovalerylchlorid durch Überführung in Diisovaleriat des Diisobutylacetylenglykols, bezw. in Isovaleroin. Sein *Dioxim*, $C_{10}H_{20}O_2N_2$, krystallisiert aus Bzn. in weißen, glänzenden Nadeln, F. 195° unter teilweiser Sublimation, l. in A. und Ä., unl. in W. und PAe. — Beim dreistündigen Erhitzen des Diketons mit überschüssigem Phenylhydrazin auf 150° bildet sich das entsprechende *Osazon*, $C_{22}H_{30}N_4$, F. 163—164°, das bereits von Basse und Klinger erhalten worden. (Gaz. chim. ital. **31**. I. 456—63. 3/7. [März.] Turin. Chem. Univ.-Inst.) Roth.

Wilhelm Wislicenus u. **Charles L. Wolff**, *Über geometrisch isomere Abkömmlinge des Formylpropionsäureesters*. Frühere Unterss. ergaben, daß Formylphenylessigester (Liebig's Ann. **312**. 38; C. **1900**. II. 566) und Formylessigester (Liebig's Ann. **316**. 18; C. **1901**. I. 1274) Acyl-(Benzoyl-)derivate der beiden geometrisch isomeren Enolformen liefern. Obwohl ähnliche Verhältnisse auch beim Formylcampher gefunden worden sind, so geben scheinbar doch nicht alle Formylverbb. unter den gleichen Umständen isomere Benzoate; wenigstens erhielten Vff. sowohl beim Formylbenzylcyanid, $CN(C_6H_5)C:CHO\cdot COC_6H_5$, als auch beim Formylbernsteinsäureester nur je ein einziges Benzoat. Analog den zuerst erwähnten Estern verhält sich aber wieder der *Formylpropionsäureester*, dessen Na-Verb., $CH(ONa):C(CH_3)CO_2C_2H_5$, mit p-Nitrobenzoylchlorid in trocknem, alkoholfreiem Ä. unter Kühlung das *α-p-Nitrobenzoat des Formylpropionsäureesters* (I.), F. 120—121°, liefert. In kleiner

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l}(p)NO_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH\\ \qquad\qquad C_2H_5\cdot CO_2\overset{\|}{C}\cdot CH_3\end{array}\qquad\qquad \text{II.}\quad \begin{array}{l}(p)NO_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH\\ \qquad\qquad CH_3\cdot\overset{\|}{C}\cdot CO_2C_2H_5\end{array}$$

Menge ist dieses unsers. destillierbar, beim Erhitzen auf 240—250° im Einschlußrohr wandelt es sich in das bei 140—142° schmelzende *β-p-Nitrobenzoat des Formylpropionsäureesters* (II.) um, das man auch direkt erhält, wenn die k. wss., mit wenig Alkali versetzte Lösung der Na-Verb. mit fein gepulvertem p-Nitrobenzoylchlorid anhaltend geschüttelt wird. Das β-Nitrobenzoat zers. sich nicht wesentlich beim Erhitzen auf 240—250°. (Liebig's Ann. **316**. 333—36. 18/6. Würzburg. Chem. Lab. der Univ.) Helle.

A. Nastjukow, *Untersuchungen über Oxycellulosen*. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 310—14. — C. **1901**. I. 932.) Dauge.

N. Demjanow u. **M. Luschnikow**, *Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Tetramethylenmethylamin und über ein Dibromid des Tetramethylenmethans*. Das Ausgangsmaterial, Tetramethylenmethylamin, wurde durch Kombination der Methoden von Perkin (J. Chem. Soc. London **75**. 921; C. **99**. II. 824) u. Freund u. Gude-

MANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2692) hergestellt. Das salzsaure Salz des Amins behandelt man mit einer Lsg. von $NaNO_2$ u. hierauf mit verdünnter H_2SO_4. Den sich bei der Reaktion entwickelnden Kohlenwasserstoff fängt man in Brom auf. Hierbei bildet sich ein *Dibromid des Tetramethylenmethans*, $C_6H_8Br_2$, vom Kp_{760}. 191 bis 192°; farblose Fl. mit einem an Äthylenbromid erinnernden Geruch. — Der nach der Entw. des KW-stoffs verbleibende Rückstand wird mit Ä. extrahiert und hat einen Kp_{757}. 132—136°; er enthält hauptsächlich, seinen Rkk. nach, einen primären A., der wahrscheinlich mit dem von W. H. PERKIN jun. (J. Chem. Soc. London **79**. 329; C. **1901**. I. 776) dargestellten Tetramethylencarbinol identisch ist. Die Rk. soll näher studiert werden. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 279—83. 14/6. Moskau. Lab. d. landw. Inst.) LUTZ.

Eugen Bamberger u. **Adolf Rising**, *Einfluſs von Methyl auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Arylhydroxylamine*. Um den Einfluſs im Benzolkern sich befindender Methyle auf die Geschwindigkeit der Rk., die beim Zusammentreffen alkoh. Lsgg. von Arylhydroxylaminen und Nitrosoarylen stattfindet (BAMBERGER und RENAULD, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2278; C. **97**. II. 1050), zu bestimmen, haben Vff. eine Reihe mono-, di- und trimethylierter Arylhydroxylamine auf die entsprechenden Nitrosokohlenwasserstoffe wirken lassen. Die Verss. wurden in der Weise ausgeführt, daſs der alkoh. Lsg. des Nitrosoaryls ($^1/_{800}$ Mol.) eine ebensolche des Arylhydroxylamins ($^1/_{800}$ Mol.) zugefügt wurde; von Zeit zu Zeit wurden der Lsg., deren Temperatur man konstant hielt, kleine Mengen entnommen u. nach Zusatz von W. auf ihr Verhalten gegen FEHLING'sche Lsg. geprüft. Obwohl die Vff. exakte Geschwindigkeitsmessungen nicht angestellt haben, konnten sie aus ihren Verss. doch die zwischen der Stellung des Methyls und der Reaktionsgeschwindigkeit bestehende Beziehung deutlich erkennen; danach reagieren die CH_3-freien und die m-methylierten Verbindungen gleich oder doch annähernd gleich schnell, die p-methylierten auſserordentlich viel langsamer und noch etwas langsamer die o-methylierten. Zur Kontrolle dieser Ergebnisse wurde eine Reihe polymethylierter Hydroxylamino- und Nitrosoaryle einer vergleichenden Unters. unterzogen, aus der sich nicht nur ergeben hat, daſs der antireaktive Charakter o-ständiger Methyle durch den Hinzutritt p-ständiger verstärkt, sondern auch daſs die bezeichnete Wirkung p-ständiger Methyle teilweise durch m-ständige aufgehoben wird. Das di-o-methylierte 2,6-Dimethylphenylhydroxylamin reagiert mit 2,6-Dimethylnitrosobenzol bei mehrstündiger Digestion bei etwa 15° nicht merkbar, und ebenso verhält sich das Mesitylhydroxylamin zum Nitrosomesitylen. Doch lassen sich auch diese Verbb. zum Nachweis der nachteiligen Wirkung p-ständigen Alkyls verwenden, wenn man sie genügend lange bei erhöhter Temperatur aufeinander reagieren läſst; im ersten Falle entstehen geringe Mengen *2,6-Azoxyxylol*, strohgelbe Nadeln (aus A.), F. 88,5—89°, während im anderen Falle *Azoxymesitylen* selbst in Spuren nicht nachzuweisen war.

Das aus diesen Verss. zu folgernde, sterisch nicht wohl zu erklärende Ergebnis, daſs geschwindigkeitshemmende Wirkungen nicht nur von o-, sondern auch von p-ständigen Methylgruppen ausgehen können, daſs o- und p-Stellung sich bei gewissen Rkk. auch in dynamischer Beziehung gleichartig und verschieden von der m-Stellung verhalten, wurde durch weitere Unterss. über die Rk. zwischen Arylhydroxylaminen und Diazobenzol (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 103; **30**. 2280; C. **96**. I. 486; **97**. II. 1050) bestätigt. Um vergleichen zu können, wurden äquivalente Mengen mono-, di- u. trimethylierter Arylhydroxylamine, in A. gel., der berechneten Menge einer auf 0° abgekühlten Benzoldiazoniumchloridlsg. hinzugefügt. Nach längerem Verweilen des Gemisches in schmelzendem Eise wurden die Ausscheidungen abgesaugt, gewaschen, getrocknet und gewogen. Phenyl- und m-Tolylhydroxylamin erzeugen so mit Diazobenzol in kürzester Frist und fast quantitativ analysenreines

Azohydroxyamid; die p-methylierte Base giebt weniger, die o-methylierte noch geringere Ausbeute. Von den dimethylierten Hydroxylaminen geben diejenigen der o-m-Stellung ($NHOH : CH_3 : CH_3$ = 1 : 2 : 5 u. 1 : 2 : 3) ziemlich geringe, dasjenige der o-p-Stellung ($NHOH : CH_3 : CH_3$ = 1 : 2 : 4) noch viel kleinere, und das di-o-methylierte ($NHOH : CH_3 : CH_3$ = 1 : 2 : 6) fast gar keine Ausbeute an reinem Reaktionsprod. Die o-o-p-trimethylierte Base ($NHOH : CH_3 : CH_3 : CH_3$ = 1 : 2 : 4 : 6) liefert kein Azohydroxyamid mehr.

Auch aus diesen Verss. scheint hervorzugehen, daſs m-ständige Methyle den antireaktiven Einfluſs der p-ständigen teilweise kompensieren.

Die Phenylazohydroxyamide schmelzen sämtlich unter Zers., u. zwar wechselnd mit der Heizgeschwindigkeit; sie besitzen schwach saure Eigenschaften u. geben mit alkoh. Kupferacetatlsg. charakteristisch gefärbte Kupfersalze. Gemeinsam ist ihnen die tiefblaue Farbenreaktion, die durch Zusatz von ganz wenig $FeCl_3$ zur alkoh. Lsg. der Arylazohydroxyamide hervorgerufen wird.

Folgende Arylazohydroxyamide werden genau beschrieben. *Phenylazohydroxy-o-toluid* (Ber. Dtsch chem. Ges. **32**. 1677; C. **99**. II. 190). — *Phenylazohydroxy-m-toluid*, $CH_3{}^3 \cdot C_6H_4 \cdot N^1(OH) \cdot N_2C_6H_5$, strohgelbe, dünne Nadeln, F. 125,5°. — *Phenylazohydroxy-p-toluid*, schwach citronengelbe, seideglänzende Nädelchen, F. 124°. — *Phenylazohydroxy-2,5-dimethylanilid*, $(CH_3)_2{}^{2,5} \cdot C_6H_3 \cdot N^1(OH) \cdot N_2C_6H_5$, hellgelbe, seideglänzende Nädelchen, F. 111,5°. — *Phenylazohydroxy-2,4-dimethylanilid*, hellcitronengelbe, glänzende Nadeln, F. 82,5—83°. — *Phenylazohydroxy-2,6-dimethylanilid*, hell pomeranzengelbe Täfelchen (aus A.) oder fast farbloses Krystallpulver (aus Aceton), F. 113°. — *Phenylazohydroxy-2,3-dimethylanilid*, hellgelbe, flache Nädelchen, F. 105 bis 105,5°. — *Phenylazohydroxy-3,4-dimethylanilid*, schwefelgelbe, breite Nadeln, F. 140—141°.

In einem Anhange machen Vff. Angaben über die Darstellung und Eigenschaften einiger (oben erwähnter) Hydroxylamino-, Azoxy- und Nitrosoaryle. Eine allgemein gültige Methode zur Darst. von Arylhydroxylaminen giebt es nicht, das Verf. muſs vielmehr für jeden einzelnen Fall ausprobiert werden.

o-Tolylhydroxylamin. Diese früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 248; C. **95**. I. 645) als Öl beschriebene Verb. stellt man am vorteilhaftesten durch Reduktion reinen o-Nitrotoluols mittels Salmiak und Zinkstaub in alkoh.-wss. Lsg. bei 65—70° dar; weiſse, atlasglänzende, flache Nadeln (aus Bzl. + PAe.), F. 44°. — *o-Nitrosotoluol* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 249; C. **95**. I. 645). B. durch Oxydation einer konz. alkoh. Lsg. des o-Tolylhydroxylamins mittels gut gekühlter, stark verd. wss. $FeCl_3$-Lsg. oder Chromsäuregemisch; F. 72,5°. — *p-Tolylhydroxylamin* (Ber. Dtsch. chem. Ges **28**. 245; C. **95**. I. 645). Darst. wie bei der o-Verb. durch Reduktion von p-Nitrotoluol mittels Zinkstaub und Salmiak; perlmutterglänzende Tafeln, F. 93,5 bis 94°. — *p-Nitrosotoluol*. Darstellung analog derjenigen der o-Verb.; F. 48,5°. — *m-Tolylhydroxylamin* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 248; C. **95**. I. 645). Atlasglänzende, weiſse Blättchen (aus Bzl. + PAe.), F. 68,5°. — *m-Nitrosotoluol*. B. durch Oxydation des vorigen mit $FeCl_3$-Lsg.; F. 53°.

3,4-Dimethylphenylhydroxylamin, $C_6H_3 \cdot NHOH^1(CH_3)_2{}^{3,4}$. B. aus asymmetrischem Nitro-o-xylol durch Reduktion mittels Zinkstaub und Salmiak bei etwa 70°; weiſse Nadeln, F. 101° (bei raschem Erhitzen). Lagert sich bei mehrstündigem Kochen mit Lg. in Azoxy-3,4-xylol und asymmetrisches o-Xylidin, F. 49°, um. — *3,4-Dimethylnitrosobenzol*, $C_6H_3 \cdot NO^1(CH_3)_2{}^{3,4}$. B. durch Oxydation des vorigen mittels eiskalter wss. $FeCl_3$-Lsg.; hell blaugrüne Nädelchen, F. 44—45°. Beim Zusammengieſsen alkoh. Lsgg. des Hydroxylamino- und Nitrosokörpers entsteht *Azoxy-3,4-xylol*, $(CH_3)_2{}^{3,4} \cdot C_6H_3 \cdot N_2{}^1O \cdot C_6H_3(CH_3)_2{}^{3,4}$, hell canariengelbe Nadeln (aus Lg.), F. 140—140,5°.

Ganz nach der Art der 3,4-Isomeren erhält man das *2,3-Dimethylphenylhydroxylamin*, schneeweiſse, atlasglänzende Blättchen, F. 74°, u. das *2,3-Dimethylnitrosobenzol*,

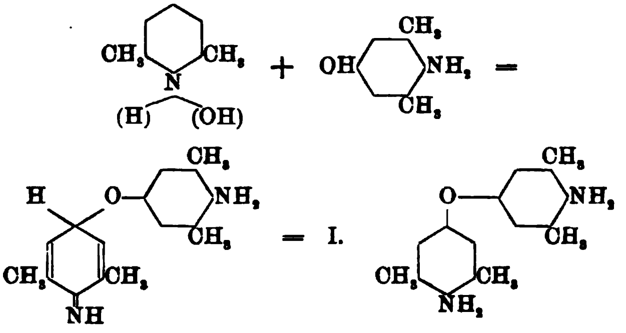
weifse Nädelchen, F. 91—91,5° (sich dabei hellgrün färbend). Durch Vereinigung beider Verbb. erhält man das *Azoxy-2,3-xylol*, fast farblose, schwach strohgelbe Nadeln, F. 116—116,5°. — *2,5-Dimethylphenylhydroxylamin*, weifse, glänzende Nadeln, F. 91,5°. — *Nitroso-2,5-xylol* bildet sich aufser durch Oxydation mittels $FeCl_3$-Lsg. und neben dem entsprechenden Azoxyxylol bei der Oxydation wss. Lsgg. des Xylylhydroxylamins durch Luft; weifse, seideglänzende Nadeln (aus A.), F. 101,5° (unter Grünfärbung), wl. mit hellgrüner Farbe in Ä. und besonders PAe. Das 2,5-Dimethylphenylhydroxylamin giebt in wss. Lsg. durch Oxydation mit Luft oder trocken im Wasserbade erwärmt *Azoxy-2,5-xylol*, rein weifse, meist aber schwach strohgelb gefärbte Nadeln, F. 110—110,5°. — *2,4-Dimethylnitrosobenzol*. B. aus asymmetrischem *m-Xylyl-(2,4-Dimethylphenyl-)hydroxylamin* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3642; C. **1901**. I. 645) durch Oxydation mittels $FeCl_3$; grünes Öl, das in der Kälte zu weifsen, in organischen Lösungsmitteln mit blaugrüner Farbe löslichen Prismen erstarrt; F. 41,5° (die Angabe 47,5° von v. PECHMANN und NOLD, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 560; C. **98**. I. 943, beruht auf einem Versehen).

Schliefslich heben Vff. noch hervor, dafs sich die antireaktive Wirkung o-ständiger Methyle auch im Verhalten der Arylhydroxylamine gegen Ätzlaugen (bei Ggw. oder Abwesenheit von Luftsauerstoff) zeigt; die beiden di-o-methylierten Verbindungen $C_6H_3NHOH^1(CH_3)_2^{2,6}$ und $C_6H_2NHOH^1(CH_3)_3^{2,4,6}$ reagieren weit langsamer als die übrigen. Gerade umgekehrt verhalten sich dieselben gegen verd. H_2SO_4, welche die di-o-methylierten Basen aufserordentlich rasch zersetzt. (LIEBIG's Ann. **316**. 257—91. 18/6. [26/2.] Zürich. Analytisch-chem. Lab. des eidgenöss. Polytechnikums.) HELLE.

Eug. Bamberger und **Adolf Rising**, *Über 2,6-Dimethylphenylhydroxylamin und 2,6-Dimethylnitrosobenzol.* 2,6-Dimethylphenylhydroxylamin liefert beim Behandeln mit verd. H_2SO_4 nach der Gleichung:

$$2[C_6H_3(CH_3)_2NHOH] = H_2O + C_{16}H_{20}ON_2$$

neben anderen Verbb. eine primäre Aminbase, die BAMBERGER anfangs (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 63; C. **1901**. I. 515) als tetramethyliertes Diphenylhydroxylamin ansah. Die aufserordentliche Widerstandsfähigkeit des Körpers gegen Reduktionsmittel hat die Vff. indessen veranlafst, diese Auffassung zu verwerfen und sich zu Gunsten der Formel I. zu entscheiden; sie bezeichnen die Substanz demgemäfs als Di-(1-amido-2,6-dimethyl)phenyloxyd und erklären ihre B. dadurch, dafs sich unter dem Einflusse der H_2SO_4 ein Teil des Dimethylphenylhydroxylamins in Dimethyl-p-amidophenol umlagert, und dafs dieses sich mit noch unveränderter Hydroxylaminbase kondensiert:



2,6-Dimethylphenylhydroxylamin, $C_6H_3 \cdot NHOH^1(CH_3)_2^{2,6}$ B. aus 1 Nitro-2,6-xylol durch Reduktion mittels Zinkstaub und Salmiak in alkoh. wss. Lsg. bei 65—70°; weifse, atlasglänzende Nadeln, F. 98,5° (bei 97° Sintern), bei langsamem Erhitzen etwas niedriger.

Löst sich unzers. in verd. HCl. Läßt man durch eine Suspension der Base (4,5 g) in W. (80 ccm) 120 Stunden lang Luft durchstreichen, so reduziert die Lsg. FEHLING's Reagens nicht mehr, sie enthält reichliche Mengen H_2O_2, entwickelt beim Erwärmen mit NaOH Ammoniak und zeigt die Rkk. der p-Semidine; Hauptprod. der Rk. ist Nitrosoxylol, daneben entstehen außer anderen nicht näher charakterisierten Verbb. p-Xylidin und geringe Mengen 2,6-Dimethyl-1-amido-4-phenol (p-Amidoxylenol). Oxydiert man eine wss. Lsg. von 2,6-Dimethylphenylhydroxylamin mit Luft bei Ggw. von HNaO, so erhält man neben reichlichen Mengen H_2O_2 und wahrscheinlich etwas Xylohydrochinon gleichfalls als Hauptprod. Nitrosoxylol.

Wird die Base, gleichviel ob bei Luftzutritt oder -abschluß, in stark verd. (1 : 15) gekühlte H_2SO_4 eingetragen, so lösen sich die Krystalle, aber schon nach kurzer Zeit trübt sich die Lsg. und wird dunkelbraun, während eine weiße, chlorsilberähnliche Fällung sie durchsetzt; allmählich wird die Farbe der Fl. wieder heller, und es tritt schwacher Geruch nach Xylochinon auf. An Reaktionsprodd. entstehen hierbei, der Menge nach geordnet: Das bisher unbekannte 2,6-Dimethyl-1-amido-4-phenol (Amidoxylenol), ferner 2,6-Dimethylnitrosobenzol, 2,6-Dimethylamidobenzol, 2,6-Dimethyl-1-amido-4-phenol-3-sulfonsäure, Di-(1-amido-2,6-dimethyl)phenyloxyd und 2,6-Dimethylhydrochinon.

2,6-Dimethyl-1-amido-4-phenol, $(CH_3)_2^{2,6}C_6H_2NH_2^1OH^4$. Weiße, atlasglänzende Nadeln (aus sd. W. oder Chlf.), F. 180,5—181,5° (Sulfat. Blättchen, F. 268°), das beim Kochen mit verd. H_2SO_4 in das unter den Prodd. der Einw. von verd. H_2SO_4 auf 2,6-Dimethylphenylhydroxylamin sich gleichfalls findende *m-Dimethylhydrochinon (Xylohydrochinon)*, F. 150°, übergeht. — *2,6-Dimethylanilin*, $C_6H_3NH_2^1(CH_3)_2^{2,6}$, wurde in Gestalt seines bisher unbekannten *Benzoylderivats*, flache, atlasglänzende Nadeln (aus Bzl. oder Lg.), F. 168—168,5°, identifiziert. — *2,6-Dimethyl-1-amido-4-phenol-3-sulfonsäure*, $(CH_3)_2^{2,6}C_6H\cdot NH_2^1SO_3H^3OH^4$. Glänzende, weiße Nadeln (aus viel sd. W.). Liefert beim Erhitzen mit verd. HCl auf 160° unter teilweiser Verkohlung *Dimethyl-p-amidophenol*, das dabei teilweise hydrolytisch in NH_3 und Dimethylhydrochinon gespalten wird. — *Di(1-amido-2,6-dimethyl)-phenyloxyd*, $C_{16}H_{20}ON_2$ I. Farblose, stark lichtbrechende Nadeln oder Blättchen, die oberflächlich meist etwas rosa gefärbt sind; F. 156,5—157°. Chlorhydrat atlasglänzende Blättchen, F. 320°. Die *Diacetylverb.* des Diamins scheidet sich sehr rasch schon beim Lösen der Base in Acetanhydrid ab; weiße, seideglänzende Nadeln (aus A.), F. 283°.

Luftfreie NaOH wirkt auf 2,6-Dimethylphenylhydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur, wenn überhaupt, sehr langsam ein; Zutritt von Luft hat allmähliche Oxydation zu Nitrosoxylol zu Folge. Über das Verhalten des Dimethylphenylhydroxylamins gegen Diazobenzolchlorid s. vorstehendes Ref.

2,6-Dimethylnitrosobenzol, $C_6H_3(CH_3)_2^{2,6}NO^1$. B. aus der Hydroxylaminverb. durch eiskalte, wss. $FeCl_3$-Lsg. Glasglänzende, farblose Nadeln, F. 141,5° (Zers.; die dem Schmelzflusse eigentümliche, hell grasgrüne Farbe ist nur zu beobachten, wenn die Substanz in ein 15—20° über den F. erhitztes Bad gebracht wird). Seine Lsgg. sind in der Kälte sehr schwach blaugrün, fast farblos; beim Erwärmen wird die Färbung intensiver, um beim Abkühlen wieder zu verblassen. Der Grund dieser Farbenänderung liegt in einer Änderung des Molekularzustandes des gel. Körpers. Gleich dem Nitrosomesitylen riecht auch das Nitrosoxylol nicht, selbst beim Kochen mit W. entwickelt es nur sehr schwachen Geruch.

Wie schon im vorst. Ref. angegeben, reagieren 2,6-Dimethylphenylhydroxylamin und 2,6-Dimethylnitrosobenzol in der Kälte äußerst langsam und bei höherer Temperatur nur sehr allmählich auf einander; statt des zu erwartenden Azoxykörpers tritt dabei aber, wegen der Langsamkeit der Rk., der Nitrosokohlenwasserstoff auf. (LIEBIG's Ann. **316**. 292—311. 18/6. [26/2.] Zürich. Analytisch-chem. Lab. des eidgenöss. Polytechnikums.) HELLE.

C. A. **Bischoff**, *Studien über Verkettungen. LVII. Phenoxyfettsäurenitroanilide.* (Vergl. S. 294). Die folgenden o-Nitroanilinderivate sind zum Teil von **K. Krause** mitbearbeitet worden. — *α-Phenoxypropionyl-o-nitroanilid*, $C_6H_5 \cdot OCH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Aus 1,35 g Natriumphenolat und 3,2007 g Brompropionyl-o-nitroanilid in 50 ccm Toluol nach etwa 10-stündigem Kochen (Umsetzung 82°/₀), bezw. aus 9,581 g Phenolat und 22,435 g Anilid in Xylol nach 12-stündigem Kochen (Umsetzung 92°/₀). Aus h. A. dicke, kurze, bräunlichgelbe Prismen, aus Lg. hellgelbe büschelförmige Nadeln oder mikroskopische rhombische Tafeln, F. 88°, Kp_{18}. 248°, ll. in Bzl., Lg., sll. in A., Ä. und Eg. — *α-Phenoxybutyryl-o-nitroanilid*, $C_6H_5OCH(C_2H_5) \cdot CONHC_6H_4NO_2$. B. Aus Natriumphenolat und α-Brombutyrylnitroanilid in Toluol oder glatter in Xylol. Ein nicht ganz analysenrein erhaltenes Öl. — *α-Phenoxyisobutyryl-o-nitroanilid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4NO_2$. B. a. Aus Natriumphenolat und α-Bromisobutyrylnitroanilid, am besten in Xylol. b. Aus o-Nitroanilin und α-Phenoxyisobutyrylchlorid in Bzl. neben *o-Nitroanilinchlorhydrat*. Aus Lg. citronengelbe glänzende, fächerförmig gruppierte Nadeln, F. 71°, Kp_{17}. 236—237°. Ein isomeres *β-Phenoxyisobutyrylnitroanilid* scheint bei dieser Rk. kaum zu entstehen, ein diesbezüglicher Vers. ergab neben *Phenol* ein Öl, das eher die Zus. von *Methakrylsäure-o-nitroanilid* zu besitzen scheint. — *α-Phenoxyisovaleryl-o-nitroanilid*, $C_6H_5O \cdot CH \cdot (i\text{-}C_3H_7)CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. a. Aus Natriumphenolat und α-Bromisovalerylnitroanilid in Toluol oder glatter in Xylol. b. Aus dem von **F. Mitt** bereitetem *α-Phenoxyisovalerylchlorid*, $C_{11}H_{13}O_2Cl$, Kp_{22}. 154°, und o-Nitroanilin in Bzl. Schwach gelb gefärbte, flächenreiche Tafeln, F. 47°. —

Derivate des m-Nitroanilins. Bearbeitet von **A. Watschjanz**. *α-Phenoxypropionyl-m-nitroanilid*, $C_{15}H_{14}O_4N_2$. B. Bei 5- bis 6-stündigem Kochen von 4,25 g Natriumphenolat und 10 g Brompropionylnitroanilid in 100 ccm Toluol (Umsetzung 90°/₀). Aus A. unter Zusatz von Tierkohle farblose, bald kugelig, bald verzweigt angeordnete kleine Prismen, F. 118°, wl. in W., in Mineralsäuren, in k. Lg., l. in A. und Bzl. — *α-Phenoxybutyryl-m-nitroanilid*, $C_{16}H_{16}O_4N_2$. B. Aus 4,19 g Natriumphenolat und 10 g Brombutyrylnitroanilid in Toluol bei 7-stündigem Kochen (Umsetzung 87°/₀). Fettglänzende Krystallblättchen, F. 81°. — *α-Phenoxyisobutyryl-m-nitroanilid*, $C_{16}H_{16}O_4N_2$. B. Bei 6-stündigem Kochen von 4,19 g Phenolat und 10 g Bromisobutyrylnitroanilid in sd. Toluol (Umsetzung 95°/₀). Aus A. farblose Nadeln, F. 119°. Derselbe Körper entsteht auch bei Einw. von α-Phenoxyisobutyrylchlorid (5 g) auf m-Nitroanilin (6,9 g) in Bzl. — *α-Phenoxyisovaleryl-m-nitroanilid*, $C_{17}H_{18}O_4N_2$. B. Bei 5-stündigem Kochen von 2,05 g Natriumphenolat und 5 g Bromisovalerylnitroanilid in 60 g Toluol (Umsetzung 84°/₀) oder glatter, wenn auch bei der Reinigung verschiedene Umständlichkeiten zu überwinden waren, nach Verss. von **F. Mitt** aus m-Nitroanilin und Phenoxyisovalerylchlorid in Bzl. Beim Fällen der alkoh. Lsg. mit W. farblose, lange Tafeln, die sich gegenseitig kreuzförmig durchbrechen, F. 77°.

Derivate des p-Nitroanilins. Bearbeitet von **S. Hirschfeld**. *α-Phenoxypropionyl-p-nitroanilid*, $C_{15}H_{14}O_4N_2$. B. Nach 8-stündigem Kochen von Natriumphenolat und α-Brompropionylnitroanilid in Toluol (Umsetzung 84°/₀). Aus h. A. durchsichtige, dicke, hellgelbe Prismen, F. 141—142°, ll. in A., h. Ä., Chlf., Eg., wl. in k. W. und Mineralsäuren, unl. in k. Lg. — *α-Phenoxybutyryl-p-nitroanilid*, $C_{16}H_{16}O_4N_2$. B. Aus 4 g Natriumphenolat und 10 g Brombutyryl-p-nitroanilid in 50 ccm Toluol bei 8-stündigem Kochen, resp. in reinerer Form beim 9-stündigen Kochen von 8,7 g Phenolat und 21,5 g Brombutyrylnitroanilid in 100 ccm Toluol u. darauffolgendem einstündigen Kochen nach Zusatz von noch 0,5 g Phenolat (Umsetzung 96,19°/₀). Aus A. Warzen, F. 108°, unl. in W. und Mineralsäuren, l. in organischen Solvenzien. — *α-Phenoxyisobutyryl-p-nitroanilid*, $C_{16}H_{16}O_4N_2$. B. a. Aus 4 g Natriumphenolat und 10 g Bromisobutyrylnitroanilid in Toluol (Umsetzung 79°/₀). b. Aus 6,9 g p-Nitroanilin und 5 g α-Phenoxyisobutyrylchlorid in Bzl.-Lsg. Aus A.

gelbe Nadeln, F. 182—183°. Nach B. a. entsteht auch gleichzeitig das isomere *β-Phenoxyisobutyryl-p-nitroanilid*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, aus A. glänzende, gelbe Blättchen, F. 109°. — *α-Phenoxyisovaleryl-p-nitroanilid*, $C_{17}H_{18}O_4N_2$. B. a. Nach 9-stündigem Kochen von 6,5 g Natriumphenolat mit 17,12 g Bromisovalerylnitroanilid in 100 ccm Xylol auf weiteren Zusatz von 0,3 g Natriumphenolat (Umsetzung 94%). b. Aus 10,13 g p-Nitroanilin, in 2 l Bzl. gel., und 7,8 g Phenoxyisovalerylchlorid in 24 ccm Bzl. Aus A. schwach gelbliche Nadeln, F. 125°, im Vakuum unzers. flüchtig.

Nach S. **Gerbert** ergaben die Umsetzungen von 0,5 g Natriumphenolat mit den molekularen Mengen der Bromfettsäurenitroanilide nach 1-stündigem Kochen in Bzl. folgende %-Werte:

Nitroanilin	Propionsäure		Buttersäure		Isobuttersäure		Isovaleriansäure	
ortho	23,2	23,2	17,3	17,9	43,2	46,4	6,96	6,96
meta	48,7	53,3	31,3	32,4	49,8	53,3	22,6	24,3
para	41,0	41,7	23,2	29,2	60,5	60,9	15,1	16,8

Der Einfluß des Fettsäurerestes stellt sich danach für o- und p-Nitroanilin zu Isobutter->Propion->Butter->Isovaleriansäurerest, während in der m-Reihe der sonst recht beträchtliche Vorsprung des Isobutter-Radikals gegenüber dem Propionyl-Radikal aufgehoben wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2057—69. 6/7. [20/6.] Riga. Synthet. Lab. des Polytechnikums.) Roth.

C. A. **Bischoff**, *Studien über Verkettungen. LVIII. Umsetzung von Natriumphenolat mit den α-Bromfettsäurederivaten des Methyl- und Äthylanilins.* (Vergl. vorst. Ref.) A. **Pessis** bereitete zunächst aus Methylanilin mittels Chloracetylchlorid in äth. Lsg. das *Chloracetmethylanilid*, $Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3)C_6H_5$, prismatische Tafeln von rhomboëdrischem Habitus mit abgestumpften Ecken, F. 48°, wl. in W., ll. in Ä. und verd. A., sll. in k. Bzl., konz. A., sowie mittels Bromacetylbromid das *Bromacetmethylanilid*, $Br \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3)C_6H_5$, große, farblose, prismatische Tafelaggregate, F. 69°. — 4 g des Chlorderivats ergaben mit 2,73 g Natriumphenolat nach sechsstündigem Kochen in Toluol, resp. 4 g des Bromderivats mit 2,084 g Phenolat das *Phenoxyacetmethylanilid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3)C_6H_5$, aus A. auf Zusatz von W. treppenförmig zusammengewachsene, rechtwinkelige Tafeln, F. 94°, unl. in W. und SS., l. in A. u. Ä. — *α-Phenoxypropionylmethylanilid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot N(CH_3)C_6H_5$. Nach Verss. von J. **Bloch**. B. Aus 5 g *α-Brompropionylmethylanilid*, Kp_{30}. 164° (Bad 195°), und 2,4 g Natriumphenolat bei 6—7-stündigem Kochen in Toluol (Umsetzung 81%). Aus Lg. derbe, rhombische Tafeln, F. 57,5°, Kp_{18}. 206° (Bad 228—230°, Thermometer bis 160° im Dampf), wl. in k. W., Lg., Eg., l. in A. und Ä. — *α-Phenoxybutyrylmethylanilid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(C_2H_5)CO \cdot N(CH_3)C_6H_5$. Nach Verss. von S. **Werschow**. Aus *Brombutyrylmethylanilid*, Kp_{10}. 170—180°, und Natriumphenolat bildet sich beim Kochen in Xylol ein Gemisch von *Phenol* u. *Crotonsäuremethylanilid*, $C_6H_5OH + CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot N(CH_3)C_6H_5$, das in seiner Zus. der des erwarteten n-Verkettungsproduktes, dem *α-Phenoxybutyrmethylanilid*, $C_{17}H_{19}O_2N$, entsprach. Dieses läßt sich aber erhalten aus dem von F. **Mitt** bereiteten *α-Phenoxybutyrylchlorid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(C_2H_5)CO \cdot Cl$, Kp_{38}. 128—131° (Bad 160°), durch Einw. von Methylanilin in Bzl.-Lsg. Zähflüssiges Öl, das sich allmählich rötlich färbt, Kp_{30}. 245—248°. — *α-Phenoxyisobutyrylmethylanilid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$, ließ sich nicht, wie die eben beschriebene Verb., aus Methylanilin und α-Phenoxyisobutyrylchlorid gewinnen. Es entstand aber in geringer Menge neben *Phenol* und *Methakrylsäuremethylanilid*, $CH_2 : C(CH_3) \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$, aus Lg.

dicke, prismatische Tafeln, F. 57°, Kp_{33}. 177°, beim elfstündigen Kochen von 25 g *α-Bromisobutyrylmethylanilid*, F. 45°, mit 11,79 g Natriumphenolat in 100 ccm Toluol (Umsetzung 90%). Wasserklares, dickes Öl, Kp_{34}. 210—211°. — Das *α-Phenoxyisovalerylmethylanilid* liefs sich überhaupt nicht erhalten. Bei der Einw. von Phenolnatrium auf *α*-Bromisovalerylmethylanilid gewann Vf. nur das, allerdings nicht ganz bromfreie, *Dimethylakrylsäuremethylanilid*, $(CH_3)_2C : CH\cdot CO\cdot N(CH_3)C_6H_5$, farbloses Öl, Kp_{36}. 166—168°.

Umsetzungen des Phenolnatriums mit den Bromfettsäurederivaten des Äthylanilins. Brompropionyläthylanilid (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 3180; C. **98**. I. 334) gab in Xylollsg. mit Phenolnatrium das *α-Phenoxypropionyläthylanilid*, $C_6H_5\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot N(C_2H_5)C_6H_5$, aus Lg. rhombische, nicht ganz bromfreie Prismen, F. 47,5°, Kp_{17}. 224—225°, neben dem auch nicht ganz rein erhaltenen *Akrylsäureäthylanilid*, $CH_2 : CH\cdot CO\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$, Kp_{17}. 150—160°. — Aus Brombutyryläthylanilid gelang es nicht, das Phenoxybutyryläthylanilid rein darzustellen. Das gleichzeitig entstandene *Crotonsäureäthylanilid*, $CH_3\cdot CH : CH\cdot CO\cdot N(C_2H_5)C_6H_5$, Kp_{11-12}. 167—168°, enthielt noch etwas Brom. — Bei den Umsetzungen von Natriumphenolat mit Bromisobutyryl-, bezw. Bromisovaleryläthylanilid konnte Vf. nur *Methakrylsäureäthylanilid*, $CH_2 : C(CH_3)\cdot CO\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$, Kp_{20}. 161°, bezw. *Dimethakrylsäureäthylanilid*, $(CH_3)_2C : CH\cdot CO\cdot N(C_2H_5)C_6H_5$, Kp_{16}. 165°, isolieren, doch erwiesen sich beide Verbb. noch etwas bromhaltig.

Aus seinen Versuchsergebnissen folgert Vf., dafs die Abweichung vom normalen Verkettungsverlauf zunimmt im Sinne Propion-<Butter-<Isobutter-<Isovaleriansäurerest. Danach erschwert also die Verlängerung und Verzweigung der Fettsäurekette die Substitution des Broms durch Phenoxyl u. begünstigt den Zerfall in Phenol und Akrylsäurederivate. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2125—35. 6/7. [27/6.] Riga. Synthet. Lab. des Polytechnikums.) Roth.

C. A. **Bischoff**, *Studien über Verkettungen. LIX. Umsetzungen von Natriumphenolat mit α-Bromfettsäurederivaten des Benzylanilins, Diphenylamins u. Carbazols.* I. Derivate des Benzylanilins. Bearbeitet von **W. Kissin**. *α-Phenoxypropionylbenzylanilid*, $C_6H_5\cdot O\cdot CH(CH_3)CO\cdot N(C_7H_7)\cdot C_6H_5$. B. Als Hauptprod. bei achtstündigem Kochen von 10 g Brompropionylbenzylanilid und 3,646 g Phenolnatrium in 50 ccm Toluol (Umsetzung 88%). Aus A. stark glänzende Prismen, F. 111—112°; wl. in k. W., k. Lg., k. Mineralsäuren, l. in k. A., h. W., ll. in Ä. und Chlf.; besonders in der Hitze, sll. in k. Bzl., CS_2 und Eg. — *α-Phenoxybutyrylbenzylanilid*, $C_6H_5\cdot O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot N(C_7H_7)\cdot C_6H_5$. B. a. Vermischt mit *Crotonsäurebenzylanilid*, $CH_3\cdot CH : CH\cdot CO\cdot N(C_7H_7)C_6H_5$, aus Lg. farblose Krystalle, F. 82°, beim zehnstündigen Kochen von 15 g *α*-Brombutyrylbenzylanilid und 5,23 g Natriumphenolat in 60 ccm Toluol (Umsetzung 84%). — b. In reinerer Form, u. zwar in Gestalt seines farblosen Chlorhydrats, F. 204°, nach Verss. von **F. Mitt** aus 6,67 g Phenoxybutyrylchlorid in 30 ccm Bzl. mit einer Benzollsg. von 12,3 g Benzylanilin. Die freie Base krystallisiert aus Lg. in farblosen, glänzenden, nadelförmigen Krystallen, F. 65°, Kp_{15}. 245°. — *α-Phenoxyisobutyrylbenzylanilid*, $C_6H_5\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot N(C_7H_7)\cdot C_6H_5$, liefs sich nur aus dem entsprechenden Säurechlorid, 5 g reinem *α*-Phenoxyisobutyrylchlorid in 20 ccm Bzl. und 9 g Benzylanilin gewinnen. Beim Verdunsten aus A. grofse, farblose, prismatische, zentimeterlange Tafeln, F. 52—53°. Bei der Umsetzung von Natriumphenolat mit *α*-Bromisobutyrylbenzylanilid entstand nur ein Gemisch von *Phenol* und *Methakrylsäurebenzylanilid*, $C_{17}H_{17}ON$, Kp_{15}. 204°. — *α-Phenoxyisovalerylbenzylanilid*, $C_6H_5\cdot O\cdot CH(i-C_3H_7)\cdot CO\cdot N(C_7H_7)\cdot C_6H_5$, wurde aus 7,475 g Benzylanilin und 12,87 g *α*-Phenoxyisovalerylchlorid, Kp_{32}. 154°, in Benzollsg. in Form seines Chlorhydrats, F. 195—196°, bezw. 200—201°, erhalten. Die Base selbst krystallisiert aus Lg. in rechteckigen Tafeln, F. 67°, ll. in A., Ä., Lg. u. Bzl. Bei

der Umsetzung von Natriumphenolat mit α-Bromisovalerylbenzylanilid in Toluol entstand neben *Phenol Dimethakrylsäurebenzylanilid*, $C_{18}H_{19}ON$, ein zähes, gelbes, noch durch etwas Brom verunreinigtes Öl, Kp_{90}. 226°.

Nach **S. Gerbert** stellen sich nach einstündigem Kochen in Bzl. die Umsetzungswerte für die Benzylanilinderivate folgendermaßen:

Propionyl 4,5, Butyryl 0,11, Isovaleryl 0,11—0,22% Umsetzung.

Derivate des Diphenylamins. Bearbeitet von **P. Denissenko**. *α-Phenoxypropionyldiphenylamid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3)CO \cdot N(C_6H_5)_2$. B. Aus 1,161 g Phenolnatrium und 3,042 g Brompropionyldiphenylamid in sd. Bzl., Toluol, Xylol oder A. Aus A. zentimeterlange, farblose, durchsichtige Prismen mit glänzenden Flächen, F. 93°, wl. in W., SS., Eg., l. in A. und Ä., ll. in Bzl., Chlf., CS_2. — Das *α-Phenoxybutyryldiphenylamid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(C_2H_5)CO \cdot N(C_6H_5)_2$, aus Lg. farblose Blättchen, F. 67°, liefs sich, nach Verss. von **F. Mitt**, durch Einw. von Diphenylamin auf α-Phenoxybutyrylchlorid gewinnen. Die Umsetzung von Natriumphenolat u. α-Brombutyryldiphenylamid ergab dagegen nur ein Spaltungsprod., das *Crotonsäurediphenylamid*, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$, aus A., W. oder Lg. feine Prismen, F. 115 bis 116°, wl. in W., l. in A. und Ä., ll. in Chlf. und CS_2. — *Phenoxyisobutyryldiphenylamid* u. *Phenoxyisovaleryldiphenylamid* liefsen sich bisher überhaupt nicht isolieren, statt ihrer entstand *Methakrylsäurediphenylamid*, $CH_2 : C(CH_3)CO \cdot N(C_6H_5)_2$, farblose, rechtwinkelige Tafeln oder feine Nadeln, F. 108°, resp. *Dimethakrylsäurediphenylamid*, $(CH_3)_2C : CH \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$, u. Mkr. langgestreckte Prismen, F. 99°.

α-Brompropionyl-, Butyryl- u. Isovalerylderivate des *Carbazols* setzten sich mit Phenolnatrium nur beim Kochen in Nitrobenzol um, aber auch dabei liefs sich bei allen drei Kombinationen immer nur unverändertes Carbazol isolieren.

Die bisherigen Verss. haben ergeben, dafs die gröfste Umsetzung die Amide zeigen, u. ist der Abfall von den n-Ketten zu den verzweigten Isoderivaten bei ihnen verhältnismäfsig gering. Bei den monosubstituierten Amiden ist Isobutyryl = n-Butyryl nur im Fall α-Naphtyl, sonst begünstigt Isobutyryl stets mehr als Butyryl die Umsetzung. Auffallend ist, dafs die Isobutyrylkombinationen mit o-Toluidin, o- und p-Nitroanilin sogar die Propionylwerte überflügeln, doch läuft hier nebenher die B. von β-Isomeren und Methylakrylsäurederivaten, u. sind daher die ermittelten Zahlen nicht eindeutig. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2135—45. 6/7. [27/6.] Riga. Synthet. Lab. des Polytechnikums.) Roth.

W. Manchot u. **J. Herzog**, *Die Autoxydation des Hydrazobenzols*. W. Manchot hat früher (Liebig's Ann. **314**. 193; C. **1901**. I. 465) mitgeteilt, dafs *Hydrazobenzol* beim Schütteln mit Barytwasser etwas H_2O_2 bildet. Die Oxydation erfolgt sehr langsam, auch in alkoh. Lsg.; ganz erheblich beschleunigt wird sie jedoch in letzterem Falle durch Alkali. In reiner Sauerstoffatmosphäre läfst sich die Oxydation des Hydrazobenzols unter Verwendung alkoh. Na-Äthylatlsg. in kurzer Zeit quantitativ durchführen, und es ergiebt sich auch hierbei, dafs die verbrauchte Gasmenge der für 1 Mol. O auf je 1 Mol. Hydrazobenzol berechneten entspricht, dafs dabei also 1 Mol. H_2O_2 entstehen mufs. Dieses setzt sich mit dem Na-Äthylat unter Abscheidung von Na_2O_2 um, wodurch eine sekundäre Rk. verhindert wird. (Liebig's Ann. **316**. 331—32. 18/6. [26/3.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) Helle.

Eug. Bamberger u. **Otto Schmidt**, *Über isomere Hydrazone*. Wie von Bamberger (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 3551) schon früher konstatiert worden ist, tritt das aus Benzoylessigester und Diazobenzol erhältliche Benzoylformaldehydrazon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : N_2H \cdot C_6H_5$, in Form zweier Isomeren auf, welche sich überraschend leicht — z. B. durch Behandlung mit indifferenten Lösungsmitteln — wechselseitig in einander überführen lassen, und deren Verschiedenheit wahrscheinlich auf Raum-

isomerie zurückzuführen ist. Die Vff. haben nun gefunden, dafs die Fähigkeit zur B. reziprok umwandelbarer Isomerer bei den „gemischten Azoverbb." eine ziemlich häufige Erscheinung ist.

Nitroformaldehydrazon, $NO_2 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Die Umwandlung der *α-Form* (F. 74,5—75,5°) in die *β-Form* (F. 84,5—85,5°) erfolgt: 1. durch Erhitzen der trockenen Krystalle, 2. durch Lösen in Ätzlaugen und Zusatz von SS., 3. durch Behandeln mit W. oder A. Die Rückverwandlung der *β*-Form in die *α*-Form erfolgt durch Umlösen aus Bzl., Chlf. oder Lg. — *Nitrovalerianaldehydrazon*, $C_4H_9 \cdot C(NO_2) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Die *α-Form* wird in die *β* verwandelt: durch Erwärmen, durch Lösen in Alkalien u. Wiederabscheiden durch SS., sowie durch Lösen in Lg. Die *β-Form* entsteht durch Lösen von *α* in A. — *Benzoylformaldehydrazon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Die *α-Form* bildet orangefarbene, rhombische Krystalle, die je nach der Erhitzungsart zwischen 114 und 117° schm.; sie ist in Bzl. und Lg. rascher l. als die *β*-Form; durch Aceton und A. wird sie fast vollständig in letztere umgewandelt. Die *β-Form* hat goldgelbe Farbe und den F. 138°; sie wird durch Petroleum oder Lg. fast vollständig in *α* verwandelt. Durch Erhitzen sowohl der *α*- wie der *β*-Verb. entsteht ein im Gleichgewicht befindliches Gemisch von *α* u. *β*, welches je nach der Erhitzungsart zwischen 126 u. 128° schm. Aus der Lsg. des *α*- und des *β*-Körpers in alkoh. Kali wird durch SS. ein und dasselbe Prod. gefällt, welches entweder den F. von *β* oder einer Mischung von *β* und *α* zeigt. — *Benzoylformaldehyd-m-nitrophenylhydrazon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Aus benzoylessigsaurem Kalium und m-Nitrobenzoldiazoniumacetat. Das *α-Hydrazon* bildet orangegelbe Nadeln vom F. 139—140°; es wird durch Krystallisation aus A. entweder in die *β-Form* (orangebraune Nadeln, F. 149—152°) oder in eine *γ-Form* (weifslichgelbe Warzen) umgewandelt. Die Rückverwandlung von *β* oder *γ* in *α* erfolgt leicht mittels Bzl.-Lg. Wenn man *α* oder *β* oder *γ* nach dem Schmelzen und Wiedererstarren nochmals erhitzt, beobachtet man meist bei allen den gleichen F., u. zwar den von *α*. — Nebenprod. bei der B. von Benzoylformaldehyd-m-nitrophenylhydrazon ist *Di-m-dinitroformazylphenylketon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(N : N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (dunkelrotes, gegen 210° schm. Krystallpulver). — *Benzoylformaldehyd-o-nitrophenylhydrazon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Die *α-Form* bildet orangerote, bei 113° schm. Nadeln, die *β-Form* lange goldgelbe, bei 141,5—142,5° schm. Nadeln. *α* wird durch A. vollständig in *β* verwandelt; dagegen kann *β* nur teilweise in *α* zurückverwandelt werden, so durch Bzl. oder Aceton. Der F. von *α* ist deshalb nicht sicher gestellt. Durch Schmelzen kann *α* fast vollständig in *β* verwandelt werden. — *Benzoylformaldehyd-p-nitrophenylhydrazon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, wurde nur in einer Modifikation erhalten. Atlasglänzende, gelbe Blättchen mit violettem Oberflächenschimmer. F. 199—200° (rasch erhitzt). Konz. Schwefelsäure löst mit orangeroter Farbe. — Auch *Phenylnitroformaldehydrazon*, $C_6H_5 \cdot C(NO_2) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$, wurde nur in einer Form (F. 101,5—102,5°) beobachtet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2001—17. 8/7. [11/6.] Zürich. Polytechnikum.) PRAGER.

Eug. Bamberger u. Jac. Grob, *Zur Kenntnis des Benzaldehydphenylhydrazons.* Die von V. MEYER entdeckten Arylazonitroparaffine werden, wie BAMBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2626) gezeigt hat, im Sinne der Gleichung:

$$CH_3 \cdot C(NO_2) : N \cdot NH \cdot C_6H_5 + H_2O = CH_3 \cdot C(OH) : N \cdot NH \cdot C_6H_5 + HNO_2$$

„Phenylazonitroäthan" — Acetylphenylhydrazin (tautomere Form)

hydrolysiert und sind daher als Nitroaldehydrazone aufzufassen. Eine weitere Begründung dieser Auffassung bringen die Vff. durch die Beobachtung, dafs sich *Benzaldehydphenylhydrazon*, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$, durch Behandlung mit nitrosen Dämpfen in essigsaurer Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur in ein Mononitroderivat

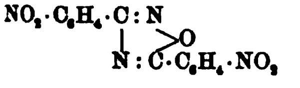
verwandeln läfst, welches identisch ist mit dem Prod. der Einw. von Diazobenzol auf Phenylnitromethan, dem *Phenylnitroformaldehydrazon*, $C_6H_5 \cdot C(NO_2):N \cdot NH \cdot C_6H_5$,

$$C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5 + N_2O_4 = C_6H_5 \cdot C(NO_2):N \cdot NH \cdot C_6H_5 + HNO_2.$$

Neben der Nitrierung am aliphatischen Kohlenstoff findet auch solche im Benzolkern statt, und es entsteht daher auch *Phenylnitroformaldehyd-p-nitrophenylhydrazon*, $C_6H_5 \cdot C(NO_2):N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, (orangerote Nadeln; F. 140,5°; ll. in Aceton, Chlf., wl. in Ä., A., kaltem Lg.); die Konstitution dieser Verb. wurde durch die Synthese aus p-Nitrodiazobenzol und Phenylnitromethan erwiesen. Fernere Nebenprodd. bei der Einw. von N_2O_4 auf Benzaldehydphenylhydrazon sind Benzaldehyd und die Diazoniumnitrate des Anilins u. p-Nitranilins. Durch rechtzeitige Unterbrechung des Prozesses läfst sich auch ein Zwischenprod. von der Konstitution $C_6H_5 \cdot C(NO):N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, fassen, dafs noch genauer untersucht wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2017—23. 8/7. [19/6.] Zürich. Polytechnikum.) Prager.

Eugen Bamberger u. Thor Scheutz, *Über Oxydation aromatischer und aliphatischer Aldoxime.* (II. Mitteilung über Oxydation von Oximen von E. Bamberger.) Wie in der I. Mitteilung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1781; C. **1900**. II. 253) berichtet worden ist, kann Benzaldoxim mittels *Sulfomonopersäure (Caro's Reagens)* sowohl zu Benzhydroxamsäure wie zu Phenylnitromethan oxydiert werden. Wie die Vff. jetzt festgestellt haben, ist dieser Oxydationsverlauf, was die Umwandlung der Aldoxime in Hydroxamsäuren betrifft, eine den Aldoximen im allgemeinen eigentümliche und zu ihrem Nachweis verwendbare Reaktion.

Zur Oxydation des *Benzaldoxims* ist nachzutragen, dafs aufser den früher erwähnten Oxydationsprodd. auch Benzonitril entsteht. — Bei der Oxydation des *Anisaldoxims*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH:NOH$, wurden erhalten: Anissäure, Anishydroxamsäure, Anisaldehyd, Anisnitril u. *Anisylnitromethan*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NO_2$. Letztere Verb. ist ein gelbliches mit Dampf flüchtiges Öl; ihre alkal. Lsg. scheidet auf Zusatz von $FeCl_3$ ein violettbraunes Fe-Salz ab, welches in Ä. wl. ist; mit Diazobenzol entsteht *Anisylnitroformaldehydrazon*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C(NO_2):N \cdot NH \cdot C_6H_5$, [rote Nadeln aus A., F. 113,5—114° (korr.); ll. in Bzl., Chlf., Aceton, h. Lg., h. A.; wl. in PAe.]. — Bei der Oxydation des *m-Nitrobenzaldoxims* wurden erhalten: m-Nitrobenzhydroxamsäure, m-Nitrobenzoësäure u. *Dinitrodibenzenylazoxim* (s. nebenstehende Formel) (gelbliche Nadeln; F. 147,5—149,5°; ll. in Aceton, wl. in Lg., A., PAe., Bzl.). — *Acetaldoxim* liefert bei der Oxydation nur wenig Acethydroxamsäure u. Nitroäthan; hauptsächlich wird es zu Essigsäure oxydiert. — Aus



Propionaldoxim wurde Propionhydroxamsäure u. Nitropropan erhalten. — Die Oxydation des *Isovaleraldoxims*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH:NOH$, führt zu der bisher nicht bekannten *Isovalerhydroxamsäure*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(:NOH) \cdot OH$, welche die Vff. auch aus Isovaleriansäureäthylester, salzsaurem Hydroxylamin und NaOH darstellten. Die Verb. bildet weifse Nadeln vom F. 73,5—76°, die sich in A., Ä., Aceton und W. leicht, in PAe., kaltem Bzl. u. kaltem Lg. wenig lösen. Neben der Hydroxamsäure wurde auch Nitropentan als Oxydationsprod. nachgewiesen. — Auch bei *Isobutyraldoxim* wurde die Hydroxamsäure u. der Nitrokohlenwasserstoff nachgewiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2023—33. 8/7. [19/6.] Zürich. Polytechnikum.) Prager.

G. Antonio Venturi, *Über das Benzylcarvakrol und das Benzyl-m-kresol.* Nach einem kurzen Hinweis auf die bisher dargestellten Benzylderivate von Phenolen beschreibt Vf. die von ihm gewonnenen neuen Verbb. — I. *Benzylcarvakrol*, $C_{17}H_{20}O = C_6H_2(CH_3)(OH)(C_3H_7)(CH_2C_6H_5)$. B. Bei etwa sechsstündigem Kochen von 50 g Carvakrol, 36 g Benzylalkohol und 120 g $ZnCl_2$ unter häufigem Schütteln im Ölbade bei 150—160°. Man behandelt das abgekühlte Reaktionsprod. mit HCl-haltigem W.,

destilliert im Wasserdampfstrom, wobei die Aufsentemperatur des Destillationskolbens im Ölbade auf 190—200° gesteigert wird, fraktioniert das Destillat unter vermindertem Druck, wäscht mit 30%ig. KOH und destilliert im Vakuum (Ausbeute ca. 50%). Dichtes, farbloses Öl, Kp_{60}. 235—240°, das beim Erhitzen auf 100° sich gelb färbt, bei längerem Abkühlen unter 0° so viskos wird, dafs man den Kolben umstülpen kann. Ein Dibenzylderivat hatte sich nicht gebildet, noch liefs es sich in der obigen Weise bei Einw. von 2 Mol. Benzylalkohol auf 1 Mol. Carvakrol gewinnen. — *Acetylderivat*, $C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)(CH_2\cdot C_6H_5)(OC_2H_3O)$. B. Aus Benzylcarvakrol und überschüssigem Acetylchlorid. Dichtes, gelbliches Öl, Kp_{30}. ca. 230°. — II. *Benzyl-m-kresol*, $C_6H_3(CH_3)(OH)(CH_2C_6H_5)$. B. Aus 50 g m-Kresol, 50 g Benzylalkohol und 120 g $ZnCl_2$. Aus Bzn. nadelförmige Krystalle, F. 93—93,5°, Kp_{30}. 240°. — *Acetylderivat*, $C_6H_3(CH_3)(OC_2H_3O)(CH_2\cdot C_6H_5)$. B. Aus Benzyl-m-kresol u. überschüssigem Acetylchlorid am Rückflufskühler, der mit einem in Hg tauchenden Rohr verbunden ist. Aus PAe. tafelförmige Krystalle, F. 46,5°. (Gaz. chim. ital. **31**. I. 469—74. 3/7. [Febr.] Parma. Allgem. chem. Inst.) Roth.

G. Mazzara u. **P. Guarnieri**, *Einwirkung von Sulfurylchlorid auf den Äthyläther der Gallussäure.* (Vgl. Mazzara, Gaz. chim. ital. **29**. I. 340; C. **99**. II. 477.) Durch Einw. von 2 Mol. Sulfurylchlorid auf 1 Mol. Gallussäureäthylester erhielten Vff. den *Dichlorgallussäureäthylester*, $C_6(COOC_2H_5)^1(OH)_3^{3,4,5}(Cl)_2^{2,6} + 1^1/_2H_2O$, aus sd. W. farblose Krystalle, F. 121—128°, die nach dem Trocknen bei 100° ihren schwachen Glanz verlieren u. dann bei 133—134° schm. Aus Bzl. krystallisiert der Ä. in langen, prismatischen Nadeln, sll. in Ä., wl. in Chlf., fast unl. in PAe., l. in verd. Alkalicarbonaten, wobei die gelbe Lsg. bald eine violette bis dunkelrote Färbung annimmt. Mit Ferrisalzen giebt die wss. Lsg. eine blaue Färbung. Verss., aus diesem Ä. die entsprechende *Dichlorgallussäure* zu erhalten, verliefen ergebnislos. Der Ä. liefs sich auch bei zehnminutenlangem Erhitzen mit 25%ig. KOH im Wasserbade nicht verseifen, was sich darauf zurückführen läfst, dafs die $COOC_2H_5$-Gruppe sich zwischen zwei Chloratomen eingeschlossen findet und die Reaktionsfähigkeit solcher Verbb. nach den V. Meyer'schen Regeln behemmt wird. Bei Anwendung stärkerer Agenzien (40%ige KOH, HJ bei 150°) erleidet der Ä. teilweise Zers. unter B. harziger, in W. sll. Substanzen. (Gaz. chim. ital. **31**. I. 464—68. 3/7. [Febr.] Parma. Allgem. chem. Inst.) Roth.

N. Demjanow, *Über die Einwirkung von Salpetersäureanhydrid auf Camphen.* 22 g Camphen (F. 49°) werden in 50 ccm Chlf. gelöst und in kleinen Portionen zu 65 g Salpetersäureanhydrid und 250 ccm Chlf. unter starker Kühlung gegeben. In dem nach dem Verdampfen des Chlf. verbleibenden Sirup bilden sich bald Krystalle. Dieselben sind ll. in A., Ä., Chlf., h. Bzl. und Eg. Man reinigt die Substanz durch Umkrystallisieren aus wss. A. Vf. hält sie für eine *Äthersäure*, $C_8H_{14}{=}C(COOH)ONO_2$. Der F. ist 140—141°; das Molekulargewicht in Eg. wurde zu 232 statt 229 gefunden. Die Verb. treibt Kohlensäure aus Carbonaten aus. Das Kaliumsalz ist in W. ll. — Das Silbersalz, $C_{10}H_{15}AgNO_5$, ist ein weifser Nd. Beim Erhitzen mit einer konz. Lsg. von KOH oder bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhält man aus der Äthersäure die *Dehydrocamphenylsäure*, $C_{10}H_{14}O_2$, welche von E. Wagner und Majewski (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 125; C. **97**. I. 1056) durch Erhitzen von Camphenylsäure mit Schwefelsäure dargestellt wurde. Vf. meint, dafs die Camphenformel von Wagner die von ihm ermittelten Thatsachen am besten erkläre. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 283—89. 14/7. Moskau. Lab. d. landw. Inst.) Lutz.

N. Kursanow, *Über Halogenderivate des Menthols und einige aus denselben darstellbare Kohlenwasserstoffe.* Die Arbeiten von Slawinski (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 118; C. **97**. I. 1058) und anderen Forschern haben gezeigt, dafs das

bei der Einw. von PCl_5 auf Menthol erhaltene Menthylchlorid keine einheitliche Verb. ist, sondern aus mindestens zwei Isomeren besteht. Aufserdem könnte sich noch ein tertiäres Chlorid bilden. Vf. sucht sich über diese Verhältnisse durch die folgende Arbeit Klarheit zu verschaffen.

Menthylchlorid wurde durch Einw. von PCl_5 auf Menthol in einer Lsg. von Lg. dargestellt. Die optische Aktivität ist je nach der Einwirkungsdauer des PCl_5 verschieden. Bei der Einw. von Na auf das Chlorid (äth. Lsg.) vom Kp. 110—111° u. $[\alpha]_D = -30'$ erhält man neben Menthen und Menthan Dimenthyl. Dasselbe hat einen Kp_{30}. 195—197° und besteht aus zwei isomeren Verbb., einer krystallinischen und einer flüssigen. Das *krystallinische Dimenthyl*, $C_{20}H_{38}$, hat, aus h. A. umkrystallisiert, einen F. 105,5—106° und Kp_{21}. 185—186°. Es ist ll. in Ä., Bzl. Das Molekulargewicht wurde in Bzl. bestimmt. Das optische Drehungsvermögen in 19,4°/₀igem Bzl. ist $[\alpha]_D = -51° 18'$. Ebenso erhält man zwei isomere Dimenthyle, wenn man vom Menthyljodid, aus Menthol u. HJ dargestellt, oder vom Menthylchlorid, aus Menthol und HCl gewonnen, ausgeht; im letzten Fall erhält man die beiden Dimenthyle in ungefähr gleichen Quantitäten, während im ersten Fall das flüssige bedeutend überwiegt. Das krystallinische Isomere hat in allen Fällen die gleichen Eigenschaften. Das *flüssige Dimenthyl* hat $[\alpha]_D = -28° 1'$ bei $D^{20}{}_0$. 0,8911, $D^{20}{}_{20}$. 0,8925. Da in allen beschriebenen Fällen ein Gemisch von isomeren Dimenthylen erhalten wird, so läfst sich vermuten, dafs das verwandte Menthylchlorid auch aus mehreren isomeren Verbb. besteht.

Nach Slawinski läfst sich aus dem rohen Menthylchlorid durch Kochen mit alkoh. Kali ein beständiges Chlorid von bedeutender Linksdrehung isolieren. Denselben Effekt erreicht man, wenn Anilin anstatt des alkoh. KOH verwandt wird. Auch kann man ebensowohl von einem Chlorid ausgehen, das aus Menthol u. PCl_5 dargestellt ist, als von einem solchen, welches man aus Menthol und HCl gewinnt. Das *beständige Menthylchlorid* hat Kp_{755}. 113,5—114,5°; $D^0{}_0$. 0,9535, $D^{20}{}_0$. 0,9411; $[\alpha]_D = -50° 56'$. Diese Verb. giebt beim Kochen mit Na nur ein Dimenthyl, das krystallinische. Hierdurch wird die Reinheit u. Gleichartigkeit dieses Menthylchlorids bewiesen. Die optische Aktivität desselben u. des aus ihm gewonnenen Dimenthyls weist auf seine sekundäre Natur. Es wird also dem krystallinischen Dimenthyl die Struktur

$$\begin{array}{cc} CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2 & CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad | & | \qquad\qquad\qquad | \\ CH_2\cdot CH(C_3H_7)\cdot CH{-} & {-}CH\cdot CH(C_3H_7)\cdot CH_2 \end{array}$$

zukommen. — Die tertiären Halogenderivate des Menthols geben, wie Vf. durch eine Reihe von Verss. nachweist, kein Dimenthyl, können also an der B. des flüssigen Dimenthyls nicht beteiligt sein. Es kann somit als wahrscheinlich gelten, dafs letzteres ein Stereoisomeres des krystallinischen Dimenthyls ist.

Zur näheren Charakterisierung des durch alkoh. Kali nicht zersetzbaren Menthylchlorids vom $[\alpha]_D = -50° 56'$ wurde ein *Äthylmenthan*,

$$\begin{array}{c} CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ CH_2\cdot CH(C_3H_7)\cdot CH(C_2H_5) \end{array}$$

dargestellt. Zu 65 g Zinkäthyl werden allmählich 76 g reines l-Menthylchlorid gegeben. Nach Beendigung der Rk. zers. man die zinkorganischen Verbb. mit Eis u. giebt HCl hinzu. Das erhaltene Öl enthält Äthylmenthan und kleine Mengen von Menthen u. Menthan. Nach Entfernung der letzteren erhält man durch fraktionierte Dest. das reine Äthylmenthan vom Kp_{755}. 207—208°; $D^0{}_0$. 0,8275, $D^{20}{}_0$. 0,8146, $D^{20}{}_{20}$. 0,8159; $[\alpha]_D = -12° 15'$. Es ist das erste optisch aktive Naphten. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 289—302. 4/6. [27/3.] Moskau. Univ.-Lab.) Lutz.

Mario Betti, *Allgemeine Kondensationsreaktion zwischen β-Naphtol, Aldehyden und Aminen.* (II. Mitteilung). Synthesen von Oxazinderivaten. (Vergl. Vf. Gaz. chim. ital. **30**. II. 310; C. **1900**. II. 1179.) Die vom Vf. früher (l. c.) durch

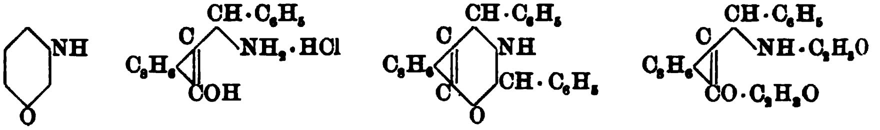
Kondensation von 1 Mol. β-Naphtol, 2 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Ammoniak, resp. Aminen erhaltenen Verbb. sind nicht, wie früher angenommen, o-Oxazinderivate, sondern leiten sich vom Typus I, einem 1,3-Isoxazinring, ab. Denn bei längerem Kochen mit HCl liefern sie, gemäfs der Gleichung:

$$C_{24}H_{19}ON + H_2O + HCl = C_{17}H_{15}ON \cdot HCl + C_6H_5CHO$$

unter Abspaltung eines Mol. Benzaldehyds die Chlorhydrate der bei der Kondensation von 1 Mol. β-Naphtol, 1 Mol. Aldehyd und 1 Mol. NH_3, resp. Aminen entstehenden Verbb., d. h. der vom Vf. zum Teil bereits früher (Gaz. chim. ital. **30**. II. 304; C. **1900**. II. 1179) beschriebenen Körper. So erwies sich die Verb. $C_{17}H_{15}ON \cdot HCl$, als das Chlorhydrat des *β-Naphtolbenzalamins* (II.), während ausgehend vom *Benzalanil-β-naphtol* man zu dem Körper $C_{30}H_{23}ON$ (l. c.) gelangt.

Experimenteller Teil. I. 1,3-Diphenyl-4,2β-naphtoisoxazin, $C_{24}H_{19}ON$ (III.) Liefert beim Erhitzen mit mäfsig konz. HCl bis zum Kochen das *Chlorhydrat* des *β-Naphtolbenzalamins*, $C_{17}H_{15}ON \cdot HCl$, lange, weifse, glänzende Nadeln, die bei 190° sich röten, aber bei 220° noch nicht geschmolzen sind; l. in sd. W. unter geringer Zers., ll. in A. und Essigsäure. (Ausbeute 95,2%). Löst sich in wss. KOH in der Kälte; die ursprünglich violett fluoreszierende Lsg. verliert im Verlaufe einiger Tage diese Fluoreszenz, färbt sich immer mehr unter Absetzung einer weifslichen Verb. und trübt sich auf Zusatz von W. Durch w. wss. KOH wird es zers. unter NH_3-Entw. — *β-Naphtolbenzalamin*, $C_{17}H_{15}ON$. Man gewinnt die freie Base aus

I. II. III. IV.



ihrem Chlorhydrat bei vorsichtigem Lösen unter Kühlung in 25%ig. KOH und sofortigem Extrahieren mit Ä. Lange, weifse Nadeln, F. 125° unter Zers., l. in A., unl. in W., aber beim Kochen in alkoh. Lsg. oder mit W. sich zers. Ihre Bzn.-Lsg. giebt mit wenigen Tropfen einer äther. $FeCl_3$-Lsg. einen flockigen, braunen Nd. und eine intensive weinrote Färbung. Behandelt man die feingepulverte Base zunächst in der Kälte, dann in der Wärme mit überschüssigem Acetanhydrid, so scheidet sich nach Zusatz von viel k. W. das entsprechende *Diacetylderivat*, $C_{21}H_{19}O_3$ (IV), ab, aus der mit W. versetzten alkoh. Lsg. dicke kurze Prismen, F. 162°. — Das β-Naphtolbenzalamin, dessen Molekulargewicht Vf. noch ebullioskopisch bestimmte, läfst sich mit Benzaldehyd in alkoh. Lsg. kondensieren unter Rückbildung des *1,3-Diphenyl-4,2-β-naphtoisoxazins*, $C_{24}H_{19}ON$, F. 150°, dessen Molekulargewicht kryoskopisch in Phenol zu 300 (Theorie 337) bestimmt wurde. Auch bei der Behandlung mit Essigester (und auch mit Essigsäure) liefert es unter teilweiser Zers. in *Acetamid* und *β-Naphtol* dieses Oxazinderivat. Diese Umwandlung ist so zu erklären, dafs das Naphtolbenzalamin in Essigester ebenso wie in Bzn. und Ä., zum Teil dissociiert ist. Das freie NH_3 giebt mit dem Essigester Acetamid, während der freigewordene Benzaldehyd sich mit unzers. Naphtolbenzalamin in der früher beschriebenen Weise zum Diphenylnaphtoisoxazin kondensiert.

II. 1,2,3-Triphenyl-4,2-β-naphtoisoxazin, $C_{30}H_{23}ON$. Die bereits früher beschriebene Verb. entsteht aus *β-Naphtolbenzalanilin* und Benzaldehyd bei mehrstündigem Kochen in alkoh. Lsg. oder glatter bei direktem, einige Minuten dauerndem Erhitzen auf 110°. Aus sd. A. weifse krystallinische M., F. 199—200°. (Gaz. chim. ital. **31**. I. 377—93. 3/7. [Januar.] Florenz. Istituto di studii superiori.) Roth.

H. Erdmann, *Studien zur Überführung von Anthranilsäurederivaten in Indigo.*

Vf. hat zur Gewinnung von Fünfringderivaten aus *Anthranilsäure* zunächst Anthranilsäuremethylester mit Ameisensäureester und mit Formaldehyd kondensiert. — *o-Amidobenzoylameisensäureäthylester*, $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_4(NH_2)^2 \cdot C^1O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus Anthranilsäuremethylester durch überschüssigen Ameisensäureester und Natrium in der Kälte; Abdestillieren des unveränderten Esters, Zerlegen des Rückstandes mit Eg. und Dest. im Vakuum. Farblose Nadeln, F. 49°. In konz. Salzsäure l., wird durch W. unverändert gefällt. Läfst sich diazotieren und kuppeln. Liefert bei der Verseifung Anthranilsäure. — Aus Trioxymethylen u. Anthranilsäureester entstehen eigelbe, harzige Prodd. — *Methylenanthranilsäuremethylester*, $C_9H_9O_2N = C_6H_4(N:CH_2)^2 \cdot C^1O_2 \cdot CH_3$. B. Aus geschmolzenem Anthranilsäureester u. Formaldehydlsg. unter Wärmeentw. Ausbeute 104 °/₀ des Esters. Grofse, farblose, kompakte Krystalle aus Chlf., F. 116,5°. In h. Essigester, CS_2, Chlf. ll., in A. l., in W. wl. Mit Wasserdampf langsam flüchtig. Verd., w. Salzsäure löst mit gelber Farbe. Sd. Acetanhydrid mit Natriumacetat giebt ein krystallinisches Prod.; Prismen, F. 94,5°. Bromwasserstoff wird in Chlf. zu einem gelben Krystallpulver, F. ca. 200° unter Zers., addiert. *Dibromid;* B. in Chlf. bei 0°. Krystalle, die bei 184° unter Abgabe von CO_2 und B. eines violetten Farbstoffs der Akridinreihe schm. Das Dibromid ist in h. A. ll.; Natriumäthylat bildet damit eine farblose S. vom F. 205°. Blausäure wird von Methylenanthranilsäureester nur schwierig addiert.

Indigo aus Acetanthranilidoacetonitrilmethylester. Diejenigen *Anthranilidoacetonitrilderivate*, $C_6H_4(CO_2R) \cdot NR_1 \cdot CH_2 \cdot CN$, die an Stelle von R ein Alkyl, an Stelle von R_1 ein Acyl enthalten, liefern mit schmelzendem Kali schon unter 200° gelbe Salze, die durch Luft in Indigo übergehen. *Acetanthranilidoacetonitrilmethylester*, $C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3) \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$ (vgl. das folgende Ref.) liefert, mit Naphtalin gemischt und mit Ätzkali bei 150—170° verschmolzen, ein gelbes Salz, das in wss. Lsg. mit Luft 48 °/₀ der Theorie an Indigo bildet. (J. pr. Chem. [2] **63**. 385 bis 391. 3/6. [Mai 1899 bis Sept. 1900.] Halle. Unterrichtslab. f. angew. Chemie.)

RASSOW.

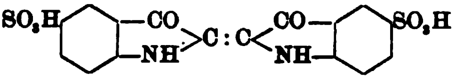
R. Kohner, *Einwirkung von Formaldehyd und nascierender Blausäure auf Anthranilsäure. Anthranilidoacetonitril*, $C_9H_8O_2N_2 = C_6H_4(CO_2H)^1N^2H \cdot CH_2 \cdot CN$. Darst. Anthranilsäure (140 g) wird mit Eg. (120 g) geschüttelt und KCN (100 g) portionsweise eingetragen; wenn die M. dick geworden ist, wird sie umschichtig mit Formaldehydlsg. (100 ccm) versetzt, doch so, dafs immer HCN vorwaltet: schliefslich wird auf 80—90° erwärmt. Das mit W. verriebene Rohprod. wird in Soda gel. und mit Salzsäure gefällt. Ausbeute 141,5 g. Gelbliche Krystallschüppchen aus verd. A., F. 181° unter Zers. In h. W., Ä. und Chlf. wl., zwl. in Essigester, unl. in Bzl. und Lg. Die Lsgg. fluoreszieren violett. Starke S., die in Soda und Ammoniak ll. ist; ätzende Alkalien wirken spaltend. $Na \cdot C_9H_7O_2N_2 + 5H_2O$; lange, gelbliche Prismen aus verd. A. $Cu(C_9H_7O_2N_2)_2$; gelblichgrüner, pulveriger Nd.; nach dem Trocknen bei 80° tiefgrün; in W. etwas l. $Ag \cdot C_9H_7O_2N_2$; weifses, ziemlich beständiges Pulver. Die Cyangruppe wird durch SS. nicht verseift; durch sd. Kalilauge entsteht quantitativ *Phenylglycin-o-carbonsäure*, $C_9H_9O_4N$, F. 207°. Diese Rk. dient zur Wertbestimmung des Anthranilidoacetonitrils.

Anthranilidoacetonitriläthylester, $C_{11}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$. B. Aus dem Silbersalz durch überschüssiges Jodäthyl bei 100°. Die wenig glatte Rk. liefert reichlich ölige, scharf riechende Nebenprodd. Farblose Krystalle aus Ä., F. 89°. In Bzl. ll., in Ä. wl., in W. unl. Beim Vers. der Esterifizierung mit A. und Schwefelsäure entsteht nicht der Ester, sondern andere Prodd., deren Unters. im Gange ist. — *Anthranilidoacetonitrilmethylester*, $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$. B. Aus dem in Soda gel. Cyanid durch Dimethylsulfat in Ggw. von Natriumbicarbonat bei 40—50°. Gelblichgraue, verfilzte Nädelchen aus A., F. 106,5°. In A. und Ä. weniger l. als der Äthylester. Die Ester lassen sich nicht zu Indoxyl-

derivaten kondensieren. — *Anthranilidoacetonitril* wird durch Acetanhydrid in amorphe Prodd. verwandelt, der Methylester aber glatt acetyliert (vgl. das analoge Verhalten der Phenylglycincarbonsäure (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 556; C. **1901**. I. 663). *Acetanthranilidoacetonitrilmethylester*, $C_{12}H_{12}O_3N_2 = C_6H_4(CO_2\cdot CH_3)\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$. B. Durch Natriumacetat u. A. Essigsäureanhydrid. Trennung von schwarzbraunen Nebenprodd. durch Ä. Farblose Krystalle aus Bzl.-Lg., F. 82—83°. In A., Bzl. ll., in Ä. wl., in W., Lg. unl. Schmeckt sehr bitter.

Nitrosoanthranilidoacetonitril, $C_9H_7O_3N_3$. B. Beim Einfließenlassen der Sodalsg. des Nitrils und Natriumnitrit in Salzsäure. Gelblichweißes Krystallpulver aus Ä., F. 113—114°. In A. und Ä. ll. W. löst unter Abspaltung von salpetriger S. Zinnchlorür regeneriert das Nitril. Schmelzendes Kali liefert geringe Mengen Indigo. — *Monobromanthranilidoacetonitril*, $C_9H_7O_2N_2Br$. B. In Chlf. Farblose Blättchen aus A., F. 210—212° unter Zers. In W. unl. — *Bromid des Anthranilidoacetonitrilmethylesters*, $C_{10}H_9O_2N_2Br$. B. In Chlf. Farblose Krystalle aus A., F. 141—142°. (J. pr. Chem. [2] **63**. 392—404. 3/6. [Dez. 1899 bis Aug. 1900.] Halle. Unterrichtslab. f. angew. Chemie.) RASSOW.

D. Vorländer u. **Ph. Schubart**, *Über die Konstitution des Indigokarmins.* Von der Stellung der Sulfogruppen im *Indigokarmin (Indigodisulfosäure)* ist bisher nur bekannt, daſs je eine der beiden Sulfogruppen in je einem Benzolkern steht. Um die genaue Stellung derselben zu ermitteln, haben die Vff. isomere Indigodisulfosäuren von bestimmter Konstitution synthetisch dargestellt und gefunden, daſs die 5,5′-Disulfosäure von nebenstehender Formel mit Indigokarmin identisch ist.



Es wurden die beiden Amidotoluolsulfosäuren, $C_6H_3(CH_3)^1(NH_2)^2(SO_3H)^4$ und $C_6H_3(CH_3)^1(NH_2)^2(SO_3H)^5$, mittels chloressigsauren Alkalis in die entsprechenden *o-Tolylglycinsulfosäuren*, $SO_3H\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$, übergeführt, diese mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. zu den *Phenylglycincarbonsulfosäuren*, $SO_3H\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$, oxydiert und die K-Salze der letzteren mit Na-Acetat und Essigsäureanhydrid kondensiert; durch Zerlegung des gebildeten Indoxylzwischenproduktes mit verd. Alkali wurden die Na-Salze der Indigosulfosäuren erhalten.

Indigo-5,5′-disulfosaures Natrium ist als Nd. oder in Lsg. blau; das *4,4′-disulfosaure Salz* erscheint rotstichig u. in Lsg. grünlich blau; die Lsg. des ersteren läſst das Rot zwischen B und C fast ungeschwächt hindurch; das 4,4′-Salz dagegen absorbiert den gröſsten Teil des Rot. Ba- und Pb-Salze fällen die 5,5′-Säure, nicht aber die 4,4′-Säure. In allen diesen Punkten herrscht zwischen der 5,5′-Disulfosäure und Indigokarmin Übereinstimmung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1860—63. 22/6. [10/6.] Halle. Univ.-Lab.) PRAGER.

W. Manchot u. **J. Herzog**, *Über die Oxydation des Indigweiſses durch Sauerstoffgas.* Daſs bei der Oxydation des Indigweiſses an der Luft H_2O_2 auftritt, hat schon SCHÖNBEIN 1860 beobachtet, aber weder er, noch nach ihm andere haben die Menge desselben bestimmt. In der Annahme, daſs das Auftreten von H_2O_2 bei diesem Oxydationsvorgange nicht durch eine Neben-, sondern die Hauptrk. verursacht sei, haben sich Vff. mit dieser Frage beschäftigt.

Sie bestätigten zunächst qualitativ die Angabe SCHÖNBEIN's; zur quantitativen Bestimmung oxydierten sie, um das entstehende H_2O_2 zu isolieren, bei Ggw. von Barytwasser und bestimmten das BaO_2 gasometrisch unter Verwendung von PbO_2 und verd. H_2SO_4. Der dazu benutzte App. war der früher (C. **1900**. I. 132) beschriebene, der dadurch noch handlicher zu gestalten ist, daſs man zwischen oberem

und unterem Gefäſs eine zweite Kommunikation herstellt; an Stelle des Fraktionierkolbens läſst sich dann bequem ein Tropftrichter verwenden.

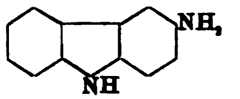
Aus den ausgeführten Verss. ergiebt sich, daſs bei der Oxydation des Indigweiſses auf 1 Mol. verbrauchten Sauerstoffs 1 At. aktiviert wird, oder 1 Mol. H_2O_2 entsteht; der quantitative Verlauf des Hauptprozesses wird also durch die Gleichung Indigo·H_2 + O_2 = Indigo + H_2O_2 wiedergegeben.

Verwendet man aber Alkalien, deren Superoxyde l. sind, so spielt sich eine sekundäre Rk., nämlich die Einw. gebildeten Superoxyds auf noch vorhandenes Indigweiſs ab, und diese ist um so beträchtlicher, je mehr man dem Alkalisuperoxyd Zeit läſst, auf das noch vorhandene Indigweiſs einzuwirken, ehe dieses vom gasförmigen Sauerstoff verbraucht wird. Dieser sekundäre Prozeſs läſst sich etwas einschränken durch Verwendung abgeschwächter Alkalien, wie z. B. Borax.

Neben dem Einflusse des Alkalis auf den sekundären Prozeſs macht sich noch eine beschleunigende Wirkung desselben auf die Sauerstoffabsorption bemerkbar, die nicht lediglich auf das Lösungsvermögen des Alkalis zurückzuführen ist und daher zunächst als „katalytische" bezeichnet werden muſs.

Die Beobachtungen der Vff. dürften für die Wertbestimmung des Indigos von Wichtigkeit sein, insofern es bei dieser darauf ankommt, die Menge der verküpbaren (reduzierbaren) Substanz zu ermitteln. (Liebig's Ann. **316**. 318—30. 18/6. [26/3.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) Hellе.

Otto Ruff u. Viktor Stein, *Über die Lichtempfindlichkeit von Diazoverbindungen, besonders von 3-Diazocarbazol und einige neue Carbazolderivate.* Die Diazoverb. des *3-Amidocarbazols* (s. nebenstehende Formel) liefert mit Phenolen u. Aminen gekuppelt substantive, wegen ihrer gedrückten Nüance wenig wertvolle Farbstoffe, ist aber ziemlich beständig und sehr *lichtempfindlich.*



Letztere Eigenschaft suchten die Vff. zur Erzeugung *photographischer Kopierpapiere* zu verwerten, in Anlehnung an die Verff. von Adolf Feer (DRP. Nr. 53453, Kl. 57), Green, Cross u. Bevan (DRP. Nr. 56606, Kl. 57) und Andresen (Photograph. Korrespond. 1895). Einen Fortschritt gegenüber den bisherigen Kopierverfahren finden die Vff. durch die erheblich gröſsere Stabilität der zur Verwendung gelangten Metallchloriddoppelsalze des Diazocarbazols und des carbazoldiazosulfonsauren Natriums gegeben (s. u.), die erzielbaren Bilder zeichnen sich durch gefällige Töne und ziemlich reine Weiſsen aus.

Im weiteren vergleichen die Vff. eine Reihe von Diazoverbb. bezüglich ihrer relativen Lichtempfindlichkeit in äquimolekularen Mengen und deren Abhängigkeit von der Konstitution. Sie finden bezüglich des Einflusses verschiedener Substituenten in gleicher Stellung am Benzolkern, daſs die Lichtempfindlichkeit durch negative Substituenten erhöht wird, wobei sich Halogen wie ein positiver Substituent verhält (die Lichtempfindlichkeit nimmt zu: p-Toluidin, p-Chloranilin, p-Amidobenzolcarbonsäure, p-Nitranilin, p-Amidophenol); bezüglich des Einflusses gleicher Substituenten in verschiedener Stellung am Benzolkern, daſs die Nitrogruppe von der Orthostellung aus am intensivsten, weniger von der Para- und noch weniger von der Metastellung aus die Lichtempfindlichkeit verstärkt, während die Methylgruppe dieselbe in der gleichen Reihenfolge schwächt; bezüglich des Einflusses verschiedener Kerne, daſs die Lichtempfindlichkeit der diazotierten Amine mit der Zahl der in den Kernen enthaltenen Atome wächst, und endlich bezüglich der relativen Lichtempfindlichkeit von Diazo- u. Tetrazoverbb. desselben Kerns, daſs in gleichen Zeiten gleich viele Diazogruppen zerstört werden.

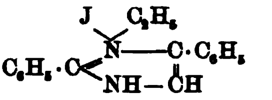
Experimentelles. Zur *Herstellung photographischer Kopien* mit hübschen braunen Tönen bedeckt man geleimtes photographisches Rohpapier mit einer 2%ig.

Lsg. des Chlorzinkdiazocarbazolchlorids, belichtet unter einem Diapositiv und entwickelt danach die nicht zersetzten unbelichteten Stellen durch Kuppeln in alkal. α-Naphtollsg. — oder aber man bedeckt das Papier mit einer Lsg. von je 2 g carbazoldiazosulfonsaurem Natrium u. α-Naphtol und etwas Natronlauge, belichtet unter einem Negativ und befreit das durch das Licht bereits entwickelte Bild durch gründliches Waschen mit W. und verd. NaOH von den überschüssigen Salzen. Der letztere Prozefs beruht auf einer durch das Licht herbeigeführten Umlagerung des carbazoldiazosulfonsauren Salzes in diazocarbazolsulfonsaures Salz (RN : N·SO_3Na in $R<{}^{SO_3Na}_{N:NONa}$), welches in statu nascendi mit dem vorhandenen Phenol kuppelt.

Nitroso-3-nitrocarbazol, $C_{12}H_{17}N_3O_3$ = $C_{12}H_{11}$·N(NO)NO_2. Darst. Durch Einleiten von salpetriger S. in 100 g Carbazol, aufgeschlämmt in 500 g Eg., bei 55—60° als hellgelben Nd. F. 164° (korr. 166,5°) unter Zers., ll. in h. Essigäther, l. in Chlf., wl. in Lg. Geht bei längerem Kochen mit Amylalkohol unter Abspaltung der Nitrosogruppe in *3-Nitrocarbazol*, $C_{12}H_8N_2O_2$, über; F. 205° (korr. 208,5°). — *3-Amidocarbazol*, $C_{12}H_{10}N_2$. Darst. Durch Reduktion der Nitronitroso- oder Nitroverbindung mit Zinn und verd. HCl. Feine Nädelchen aus Anilin, F. 254° (korr. 259°) unter Zers. *Salzsaures Salz*, $C_{12}H_{10}N_2$·HCl. Weifses Pulver, ll. in A., l. in W. unl. in konz. HCl. Färbt Ligninsubstanz rot. — *Diazocarbazol*. Die Lsg. des salzsauren Salzes ist ziemlich haltbar. Seine Metallchloriddoppelverbb. entstehen durch Zugeben eines zweiwertigen Metallchlorids als wl. Ndd. *Quecksilbersalz*, $C_{12}H_8N_3Cl_3Hg$, wl. in k. W. — *Carbazolazo-m-toluylendiaminacetat*, $C_{21}H_{21}N_5O_2$. Kantharidenglänzende Drusen aus A. Färbt Baumwolle substantiv violett. Durch Zusatz von Natronlauge zu der Diazolsg. erhält man die freie Base, als rote, sehr zers. Nadeln. — *Carbazoldiazosulfonsaures Natrium*, Na·$C_{12}H_8O_3N_3S$. Aus einer neutralen Lsg. der Diazoverb. mit überschüssiger u. mit Natriumcarbonat gesättigter Natriumsulfitlsg. zunächst in einer labilen, isomeren Form, welche durch Aufkochen in die stabile umgelagert wird. Gelber Nd. — *Ammoniumsalz*, $C_{12}H_{12}O_3N_4S$. Aus der Lsg. des vorigen durch Sättigen mit Ammoniumsulfat. — *Carbazolhydrazinosulfonsaures Natrium*, Na·$C_{12}H_{10}O_3N_3S$·Na. Durch Reduktion des vorigen mit Natriumamalgam; gelbe Krystalle, l. in W. Die Isolierung eines *Hydrazins* aus diesem Salz ist nicht möglich, da dasselbe durch SS. in das 3,6-Diamin umgelagert wird. — *3-Oxycarbazol*, $C_{12}H_9NO$. Aus der Diazoverb. in sehr schlechter Ausbeute. Weifse Nadeln aus Xylol. F. 255—256° (korr. 260—261°), lichtempfindlich, wl. in W., Lg., l. in Chlf., Bzl., Xylol, ll. in A., Ä. und Eg. Die alkal. Lsg. wird durch Luft rasch oxydiert. — *Diacetylverb.*, $C_{16}H_{13}O_3N$. Farblose Nadeln aus A. F. 113—114°.

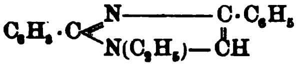
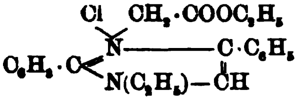
Anhang: *Triacetyl-3-amidocarbazol*, $C_{18}H_{16}N_2O_3$. Nadeln, aus A. F. 172° (korr. 174,5°). — *Diacetyl-3-amidocarbazol*, $C_{16}H_{14}O_2N_2$, Nadeln aus A. F. 197° (korr. 199,5°). Giebt ein zers. Nitrosamin. — *Nitrodiacetyl-3-amidocarbazol*, $C_{16}H_{13}O_4N_3$. Nadeln, F. 197° (korr. 199,5°). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1668—84. 22/6. [13/5.] I. Chem. Inst. Univ. Berlin.) Ruff.

F. Kunckell u. **P. Donath**, *Über μ-α,N-substituierte Imidazole.* Das *μ,α-Diphenylimidazol* (I.; vergl. Kunckell, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 637; C. **1901**. I. 836) liefert durch 3—4-stündiges Kochen mit Jodäthyl in A. das *Jodäthylat* (II.);

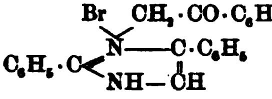
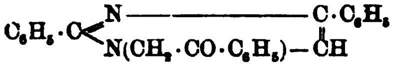
I. II. 

Nädelchen aus A.; F. 162°; ll. in A.; swl. in W. — Schüttelt man diese Verb. mit feuchtem Silberoxyd in A., so scheidet sich AgJ ab, und in der Lsg. bleibt *μ,α-Diphenyl-N-äthylimidazol* (III.), welches auch durch längeres Kochen von μ,α-Diphenyl-

imidazolsilber mit Jodäthyl entsteht. Nadeln aus Bzl.; F. 194°; ll. in A., swl. in Bzl. — Vereinigt sich bei mehrstündigem Kochen in alkoh. Lsg. mit Jodäthyl, Chlor- und Bromessigester. — *Jodäthylat*, $C_{19}H_{21}N_2J$. Krystalle aus verd. A.; F. 154°. — *Chloressigesteradditionsprodukt* (IV.); Nadeln; F. 260°; ll. in A.; unl. in Ä. — *Brom-*

III.  IV. 

essigesteradditionsprodukt, $C_{19}H_{19}O_2N_2Br$. Nadeln aus W.; F. 236°; ll. in A.; unl. in Ä. — Bei 3-stündigem Erhitzen molekularer Mengen μ,α-Diphenylimidazol und ω-Bromacetophenon in A. entsteht *μ,α-Diphenylimidazolphenacylbromid* (V.); Nädelchen aus A.; F. 222°; ll. in A.; schwerer l. in h. W. — Beim Kochen der alkoh. Lsg. mit verd. Natronlauge scheidet sich *μ-α-Diphenyl-N-phenacylimidazol* (VI.) in

V.  VI. 

Blättchen ab; F. 142—143°; wl. in verd. A. — *Jodäthylat*, $C_{25}H_{23}ON_2J$, bei 120° erhalten; Nädelchen aus A.; F. 202°; ll. in A. — Bei Verss., an Verb. VI. in analoger Weise ω-Bromacetophenon anzulagern, bildete sich stets μ,α-Diphenylimidazolphenacylbromid (V.); die Einw. von Brom in Chlf. ergab eine *Verb.* $C_{23}H_{17}ON_2Br$, die, aus verd. A. umkrystallisiert, bei 176° schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1829 bis 1833. 22/6. [1/6.] Chem. Univ.-Lab. Rostock.) Stelzner.

Guido Pellizzari u. **Antonio Alciatore**, *Trisubstitutionsderivate des 1,3,4-Triazols.* (Vgl. S. 125.) *s.-1-Phenyl-2,5-dimethyltriazol*, $C_2(CH_3)_2N_2\cdot NC_6H_5$. B. a. Am besten durch Dest. von 10 g Diacetylhydrazid, $N_2H_2(CH_3CO)_2$, und 11,6 g Acetanilid, $C_6H_5\cdot NHCOCH_3$, aus einer Retorte im Sandbade, wobei zunächst W., Essigsäure u. etwas mit gerissenes Acetanilid übergehen. Man nimmt die über 260° aufgefangene Fraktion mit sd. W. auf, befreit, so weit als möglich, von dem in der Kälte aus der wss. Lsg. sich abscheidenden unveränderten Acetanilid, kocht einige Stunden mit Alkali und etwas A., sättigt mit CO_2 und extrahiert den Trockenrückstand mit starkem A. (Ausbeute 1,6 g). b. In ähnlicher Weise, aber mit noch weit geringerer Ausbeute aus α. 4 g Diacetylhydrazid und 3,2 g Anilin und β. aus äquimolekularen Mengen von Monoacetylhydrazid und Acetanilid. Aus Bzl. unter Zusatz von Tierkohle kleine, weiße, seidene Nadeln, F. 237°, sll. in A. und Chlf., zl. in W. und in Bzl., weniger l. in Ä.; aus Mineralsäurelsgg. durch konz. Alkali wieder fällbar; beim Erhitzen auf dem Platinblech oder im Glasrohr sich verflüchtigend. Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{11}N_3\cdot HCl)_2PtCl_4$. B. Auf Zusatz von $PtCl_4$ zur Lsg. der Base in konz. HCl. Aus HCl Nadeln, F. 256—257° unter Zers., die beim Kochen in wss. Lsg. nicht die Anderson'sche Rk. geben. Pikrat, $C_{10}H_{11}N_3\cdot C_6H_3O_7N_3$. B. Aus der wss. Lsg. der Base auf Zusatz von Pikrinsäure. Aus A. gelbe Krystalle, F. 175°. — *s.-1-o-Tolyl-2,5-dimethyltriazol*, $C_2(CH_3)_2N_2\cdot NC_7H_7$. B. Durch Dest. von 15 g Diacetylhydrazid und 19,2 g Acet-o-toluid und Auffangen der Fraktion über 200°. Man löst in wenig A., fügt W. hinzu, verjagt den A., filtriert vom unveränderten Acettoluid ab und fällt die eingeengte Lsg. mit Alkali. Aus Bzl. weiße Krystalle, F. 168°, sll. in W., A. und Chlf.; beim Erhitzen im Röhrchen sich leicht verflüchtigend. Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{13}N_3\cdot HCl)_2PtCl_4$. B. Auf Zusatz von $PtCl_4$ zur Lsg. der Base in wenig konz. HCl. Aus HCl Nadeln, F. 244—245° unter Zers. Liefert bei etwa halbstündigem Kochen in verd. wss. Lsg. das Tetrachlorplatosalz, $(C_{11}H_{13}N_3)_2PtCl_4$, hellgelbes, amorphes Pulver, unl. in W., gegen 255° sich zers. Pikrat, $C_{11}H_{13}N_3\cdot C_6H_3O_7N_3$. B. Auf Zusatz von Pikrinsäure zur wss. Lsg. der Base. Aus A. nadelförmige

Krystalle, F. 164°. — *s.-1-p-Tolyl-2,5-dimethyltriazol*, $C_2(CH_3)_2N_2\cdot NC_7H_7$. B. Aus 10 g Diacetylhydrazid und 12,8 g Acet-p-toluid durch allmähliches Erhitzen in der Retorte auf dem Sandbade zunächst etwa 1 Stunde auf 100° und dann etwa 3 Stdn. auf 250°. Man löst den Retortenrückstand in wenig w. A., versetzt mit W. und fällt nach dem Verjagen des A. die vom unveränderten Acettoluid abfiltrierte und eingeengte Fl. mit Alkali. Aus Bzl. feine Nadeln, F. 228°, sll. in W., A. u. Chlf., swl. in Lg. Das n. Platindoppelsalz liefs sich nicht krystallisiert erhalten, doch bildet sich beim Kochen mit W. der mit $PtCl_4$ versetzten konz. HCl-Lsg. der Base das Tetrachlorplatosalz, $(C_{11}H_{13}N_3)_2PtCl_4$, unl., gelbes Pulver, F. 250—254° unter Zers. Pikrat, $C_{11}H_{13}N_3\cdot C_6H_3O_7N_3$. Aus A. sehr feine, leichte, gelbe Krystalle, F. 158°. — *s.-1,2,5-Triphenyltriazol*, $C_2(C_6H_5)_2N_2\cdot NC_6H_5$. B. a. Aus 20 g Dibenzoylhydrazid und 16,4 g Benzanilid durch allmähliches Erhitzen in der Retorte auf dem Sandbade zunächst etwa 6 Stunden auf 290° und dann noch kurze Zeit (Thermometerkugel im Dampf) auf etwa 300°. H_2O, Benzoësäure, Benzonitril etc. destillieren über. Der in viel w. A. gel. Retortenrückstand wird filtriert, worauf sich beim Abkühlen der klaren Lsg. das Triphenyltriazol abscheidet. In den Mutterlaugen liefsen sich noch *Diphenyldiazoxol* und *Diphenyltriazol* nachweisen. b. In analoger Weise, aber mit besserer Ausbeute aus 10 g Dibenzoylhydrazid und 3,87 g Anilin. Aus A. sehr feine, weifse Nadeln, F. 304—305°, unl. in W., Ä. und Lg., swl. in A. u. Bzl. Zeigt geringe Basizität. Aus der w. salzsauren Lsg. bildet sich beim Abkühlen das Chlorhydrat $C_{20}H_{15}N_3\cdot HCl$, weifse Krystalle. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10**. I. 444—52. 18/6. Genua. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH.

St. v. Kostanecki und **J. Tambor**, *Über das 3'-Oxyflavon*. Die Darst. dieser Verb. war völlig analog derjenigen des 4'-Oxyflavons (GROSSMANN, v. KOSTANECKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2515; C. **1900**. II. 911). Das als Ausgangsmaterial dienende *m-Äthoxyacetophenon*, $C_2H_5O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$, wurde wie folgt bereitet: 30 g Acetophenon wurden in 300 g Salpetersäure der D. 1,5 so langsam eingetropft, dafs die Temperatur 10° nicht überstieg; das entstandene m-Nitroacetophenon wurde mit Sn + HCl reduziert, die Amidoverb. nach RUPE und v. MAJEWSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3407; C. **1901**. I. 103) in das Oxyderivat übergeführt und letzteres durch Kochen mit Jodäthyl und alkoh. Kali äthyliert. 2 g m-Äthoxyacetophenon (Öl; Kp. 255°) wurden mit 5 g Methylsalicylsäureäthylester + 0,3 g Na auf 115° erhitzt, bis alles Metall verschwunden war, und dann die gallertartige M. mit verd. Essigsäure zerlegt. Es war *2-Methoxy-3-äthoxybenzoylacetophenon*, $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OC_2H_5$ (Nadeln aus verd. A.; F. 63°), entstanden, das beim Eintragen in w. HJ in *3'-Äthoxyflavon*, $C_6H_4\!<\!\begin{matrix} O\text{—}C\cdot C_6H_4\cdot OC_2H_5 \\ CO\text{—}\overset{\|}{C}H \end{matrix}$, überging. Nadeln aus verd. A.; F. 118°; konz. Schwefelsäure färbt die Kryställchen gelb, bezw. erzeugt eine sehr schwach grünlichgelbe Lsg. — Durch mehrstündiges Kochen des obigen β-Diketons mit konz. HJ bildete sich dagegen *3'-Oxyflavon*, $C_9H_5O_2\cdot C_6H_4\cdot OH$; breite Prismen aus verd. A.; F. 208°; giebt wie das 3-Äthoxy-3'-oxyflavon von VON HARPE und KOSTANECKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 322; C. **1900**. I. 550) ein in starker Natronlauge unl. Na-Salz (hellgelbe Nadeln). — Acetylverb., $C_{17}H_{12}O_4$. Nadeln oder Prismen aus verd. A.; F. 97°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1690—93. 24/6. [20/5.] Univ.-Lab. Bern.) STELZNER.

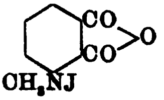
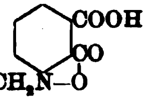
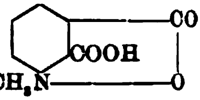
P. Backe, *Über die Einwirkung von Cuminol auf α-Pikolin*. Die Rk. führt, je nach den Bedingungen, zum p-Isopropylphenyl-α-pikolylalkin oder zu dem um 1 H_2O ärmeren Isopropyl-α-stilbazol. — Erhitzt man 15 g Cuminol, $[(CH_3)_2CH]^4C_6H_4\cdot[CHO]^1$, 10 g α-Pikolin, $C_5H_4N\cdot CH_3$, und 4 g W. 12 Stunden auf 140°, befreit den rotgelben Rohrinhalt mit Ä. von Cuminol und macht alkalisch, so fällt das *p-Iso-*

propylphenyl-α-pikolylalkin, $C_5H_4N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot C_3H_7$, als grünlichweißer Nd. aus. Atlasglänzende Blättchen aus A.; F. 80°; unl. in W.; ll. in A., Ä., Aceton, Bzl. — Pt-Salz, $(C_{16}H_{19}ON\cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelber, flockiger Nd.; F. 201°. — Au-Salz, $C_{16}H_{19}ON\cdot HAuCl_4 + H_2O$. Rotgelbe Krystalle; F. 107—108°. — Pikrat, $C_{16}H_{19}ON\cdot C_6H_3O_7N_3$. Grüngelbes Krystallpulver aus Ä. F. 135°. — Das *Isopropyl-α-stilbazol*, $C_5H_4N\cdot CH : CH\cdot C_6H_4\cdot C_3H_7$, erhält man dagegen durch 8—10-stündiges Erhitzen von 15 g Cuminol mit 10 g Pikolin auf 240—250°. Blätterige Krystalle; F. 47°; unl. in W.; wl. in SS.; ll. in Ä., A.; schwer flüchtig mit Wasserdampf. — Hg-Doppelsalz, $(C_{16}H_{17}N\cdot HCl)_2HgCl_2$. Gelblichweiße, flockige Krystalle aus verd. Salzsäure; F. 143°. — Pt-Salz, $(C_{16}H_{17}N\cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Krystalle aus Salzsäure; F. 170°. — Pikrat, $C_{16}H_{17}N\cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle aus A.; F. 189 bis 190°. — *Isopropyl-α-stilbazoldibromid*, $C_5H_4N\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot C_3H_7$, in CS_2 dargestellt; Blättchen aus A.; F. 159—160°. — *Isopropyl-α-stilbazolin*, $C_5H_{10}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot C_3H_7$, entstand, als eine alkoh. Lsg. des Isopropyl-α-stilbazols auf die fünffache theoretische Menge Na gegossen wurde. Dickflüssiges Öl; Kp_{19}. ca. 110°; Kp_{16}. ca. 176°; Kp_{760}. 300—305°; färbt sich bei längerem Stehen gelblich und scheidet allmählich weiße, leicht zerfließliche Nadeln ab. — Das Chlorhydrat, $C_{16}H_{25}N\cdot HCl$, wird am besten durch Überschichten konz. Salzsäure mit einer äther. Lsg. der Base dargestellt; Nädelchen; F. 150°. — Bromhydrat, $C_{16}H_{25}N\cdot HBr$. Nadeln; F. 148°. — Pt-Salz, $(C_{16}H_{25}N\cdot HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$. Hellgelber, voluminöser Nd.; F. 85°; leicht zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1893—96. 22/6. [10/6.] Chem. Inst. der Univ. Breslau.) Stelzner.

W. Castner, *Über o-Nitrophenyl-β'-äthyl-α-pikolylalkin u. einige seiner Derivate.* Durch 8—9-stündiges Erhitzen berechneter Mengen o-Nitrobenzaldehyd und Aldehydkollidin (α-Methyl-β'-äthylpyridin) mit etwas W. auf 150° entsteht *o-Nitrophenyl-β'-äthylo-α-pikolylalkin*, $NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_5H_3N\cdot C_2H_5$; seidenglänzende Nadeln aus A. + W.; F. 110°; ll. in A., Aceton; schwer l. in Ä.; unl. in W.; in verd. Salzsäure mit gelber Farbe l. — Au-Salz, $C_{15}H_{16}O_3N_2\cdot HAuCl_4$. Grüner, krystallinischer Nd.; F. 138°; ll. in A.; schwerer l. in h. W. — Pt-Salz, $(C_{15}H_{16}O_3N_2)_2H_2PtCl_6$. Orangerote, krystallinische Masse; F. 161°; ll. in W., verd. Salzsäure. — $HgCl_2$-Doppelsalz, $(C_{15}H_{16}O_3N_2\cdot HCl)_2HgCl_2$. Krystallrosetten; ll. in A.; schwerer l. in h. W. — Durch Reduktion mit Sn oder Fe in salzsaurer Lsg. wird die Nitroverb. — allerdings mit sehr schlechter Ausbeute — in *o-Aminophenyl-β'-äthyl-α-pikolylalkin*, $NH_2\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_5H_3N\cdot C_2H_5$, übergeführt; gelbe Nädelchen aus A. + W.; F. 76°; ll. in A., Ä., Aceton; unl. in W. — Chlorhydrat, $C_{15}H_{18}ON_2\cdot HCl$. Krystallin. Nd. aus A. + Ä.; F. 85°; ll. in A.; schwerer l. in W.; unl. in Ä. — Au-Salz, $C_{15}H_{18}ON_2\cdot HAuCl_4$. Rote, rosettenförmige Krystalle; F. 117°; ll. in A., verd. Salzsäure. — Pt-Salz, $(C_{15}H_{18}ON_2\cdot HCl)_2PtCl_4$. Orangerote, sternförmige Krystalle; F. 134°. — Von Na + A. wird das o-Nitrophenyl-β'-äthyl-α-pikolylalkin zum *o-Aminophenyl-β'-äthyl-α-pipekolylalkin*, $NH_2\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_5H_9N\cdot C_2H_5$, einem gelben Öl, reduziert. — Pt-Salz, $(C_{15}H_{24}ON_2\cdot HCl)_2PtCl_4$. Krystalle aus verd. Salzsäure; F. 126° unter Zers.; ll. in A. — Hg-Doppelsalz, $(C_{15}H_{24}ON_2\cdot HCl)_2HgCl_2$. Gelber, amorpher Nd.; ll. in A., h. W. — Au-Salz, $C_{15}H_{24}ON_2\cdot HAuCl_4$. Dunkelgelb, amorph; ll. in A., verd. Salzsäure. — *Phenyl-β'-äthyl-α-pikolylalkin*, $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_5H_3N\cdot C_2H_5$, durch 10-stündiges Erhitzen von Benzaldehyd, Aldehydkollidin u. W. auf 150° erhalten; seidenglänzende Tafeln aus W.; F. 88°; ll. in A., Aceton, schwerer l. in Ä., h. W. — Au-Salz, $C_{15}H_{17}ON\cdot HAuCl_4$. Große Krystalle; F. 111°; ll. in A., HCl-haltigem W. — Pt-Salz, $(C_{15}H_{17}ON\cdot HCl)_2PtCl_4$. Dunkelgelbe Krystalle. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1897—1901. 22/6. [10/6.] Chem. Lab. d. Univ. Breslau.) Stelzner.

Alfred Kirpal, *Das Betaïn der Chinolinsäure.* Während Cinchomeronsäure

beim Erhitzen mit Methylalkohol und Jodmethyl im Rohr auf 100° das Betaïn der Cinchomeronsäure liefert, entsteht aus Chinolinsäure bei gleicher Behandlung das Jodmethylat der Nikotinsäure. Durch Erhitzen von Chinolinsäureanhydrid mit reinem Jodmethyl erhielt Vf. ein Jodmethyladditionsprod. (I.), das beim Erwärmen mit W. das Betaïn der Chinolinsäure, beim Erwärmen mit Alkohol den Ester des Jodmethyladditionsprod. liefert, aus dem durch Schütteln mit Silberoxyd der Ester des Betaïns entsteht. Für das Chinolinsäuremethylbetaïn kommen die beiden Konstitutionsformeln II. und III. in Betracht. Daſs dem Betaïn die Formel III. zukommt, geht

I.  II.  III. 

aus folgendem hervor. Durch kurzes Erhitzen von α-Chinolinsäuremethylester mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 100° entsteht das Jodmethylat des Chinolinsäuremethylesters und nach längerem Erhitzen das Jodmethylat der Nikotinsäure u. nicht das Jodmethylat des Nikotinsäureesters. Es findet also keine Wanderung der Methylgruppe von α- zu β-Carboxyl statt. Aus diesem Jodmethylat des Chinolinsäureesters entsteht beim Schütteln mit Silberoxyd ein Betaïnester, der mit dem aus Chinolinsäureanhydridmethyljodid und Methylalkohol dargestellten übereinstimmt. Da auch das Ag-Salz des freien Betaïns bei gelindem Erwärmen mit Jodmethyl und Methylalkohol den gleichen Ester giebt, ist für dasselbe die Formel III. bewiesen. — Bei Anwendung von Cinchomeronsäureanhydrid verläuft die Rk. in entsprechender Weise.

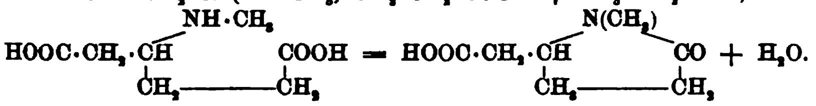
Experimenteller Teil. Aus 3 g Chinolinsäure, 7,5 g CH_3J und überschüssigem Methylalkohol entsteht nach vierstündigem Erhitzen auf 100° das Jodmethylat der Nikotinsäure, das beim Schütteln seiner wss. Lsg. mit Silberoxyd in *Trigonellin*, $C_5H_4N(CH_3){<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{O}$, übergeht. Jodmethyl allein wirkt auf Chinolinsäure bei 100° nicht ein, während Chinolinsäuremethylester beim Erhitzen mit CH_3J allein oder mit CH_3J und CH_3OH unter Abspaltung der Methoxylgruppe in Nikotinsäuremethyljodid übergeht. — *Chinolinsäuremethylbetaïn*, $COOHC_5H_3N(CH_3){<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{O} + H_2O$. B. Chinolinsäureanhydrid wird mit überschüssigem CH_3J 4 Stdn. lang auf 100° erhitzt. Das gebildete Chinolinsäureanhydridmethyljodid, eine rotbraune, kompakte M., wird in wss. Lsg. mit Silberoxyd geschüttelt. Dicke, monokline (Zemlitschka) Tafeln. F. (lufttrocken) 151°. Ll. in h. W., swl. in allen übrigen Lösungsmitteln. Geht beim Kochen mit W. nur sehr langsam, beim Kochen in Alkoholsuspension schnell unter CO_2-Abspaltung in Trigonellin über. Der Krystallwassergehalt muſs bei 78° im Vakuum bestimmt werden, da bei längerem Erhitzen auf 100° tiefgreifende Zers. erfolgt. — Aus einer Lsg. von Chinolinsäuremethylbetaïn in h. konz. HCl scheidet sich beim Erkalten *Chinolinsäuremethylchlorid*, $(COOH)_2C_5H_3N(CH_3)Cl$, aus. Lange, farblose Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 220°. W. regeneriert das Betaïn. Durch Kochen mit alkoh. HCl wird CO_2 abgespalten und Nikotinsäuremethylchlorid gebildet. — Die Salze des Chinolinsäuremethylbetaïns sind meistens in W. ll. Swl. ist das Ca-Salz, das durch Kochen mit überschüssigem $CaCO_3$ erhalten wird. Farblose, dicke Prismen. Das Ag-Salz wird durch Digerieren der konz. wss. Lsg. des Betaïns mit Silberoxyd bei 60° gewonnen. Weiſse, beiderseits spitze Prismen. — *Chinolinsäuremethylbetaïnmethylester*, $CO_2(CH_3)\cdot C_5H_3N(CH_3){<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{O}$, wird erhalten: 1. durch Schütteln der methylalkoh. Lsg. des Chinolinsäureanhydridmethyljodids mit Silberoxyd; 2. durch halbstündiges Erhitzen von Chinolinsäuremethylester mit CH_3J und CH_3OH auf 100° und Schütteln des neben Nikotinsäuremethyljodid entstandenen

Chinolinsäureestermethyljodids mit Silberoxyd; 3. durch kurzes Erwärmen des Ag-Salzes des Chinolinsäuremethylbetaïns mit CH_3J u. CH_3OH. Weifse, fettglänzende vier- oder sechsseitige Täfelchen. F. 163° (unter Zers.). Wird durch kochende HCl rasch verseift. — *Chinolinsäuremethylbetaïnäthylester*, $CO_2(C_2H_5)\cdot C_5H_3N(CH_3)<\overset{CO}{\underset{O}{|}}$. Darst. nach 1. des Methylesters. Grofse, glänzende Blättchen. F. gegen 160° (unter Zers.). — *Chinolinsäuremethylbetaïnamid*, $CO(NH_2)\cdot C_5H_3N(CH_3)<\overset{CO}{\underset{O}{|}}$ + H_2O. B. Betaïnmethylester wird mit konz. NH_3 24 Stunden lang im geschlossenen Gefäfs stehen gelassen u. dann die Lsg. vorsichtig eingedunstet. Schwach gelbliche Tafeln und Pyramiden. Wird oberhalb 200° dunkel und zersetzt sich bei 230°. Ist sehr beständig gegen W., wird durch Kochen mit HCl leicht verseift. — Bei der Einw. von Thionylchlorid auf Chinolinsäuremethylbetaïn wird die Betaïnbindung gesprengt u. das Chlormethylat des Chinolinsäureanhydrids gebildet, das mit W. das Betaïn, mit A. dessen Ester giebt. Analog verläuft die Einw. auf Cinchomeronsäurebetaïn (Apophyllensäure). (Monatshefte f. Chemie **22**. 361—74. 31/5. [21/3.*] Lab. der deutschen Univ. Prag.) ALEXANDER.

H. Défournel, *Über das basische Chininsaccharinat.* Mischt man die alkoh. Lsgg. je eines Moleküls wasserfreien Chinins und Saccharins, so hinterbleibt beim Eindampfen eine sirupöse, schwach fluoreszierende M., die sicht nicht krystallisieren läfst. Man erhält aber das *basische Chininsaccharinat*, $C_6H_4<\overset{CO}{\underset{SO_2}{}}>NH\cdot C_{20}H_{24}O_2N_2\cdot H_2O$, gut krystallisiert, wenn man eine lauwarme Lsg. von 2 Mol. Natriumsaccharinat in 60%igem A. mit einer Lsg. eines Moleküls basischen Chininsulfats in lauwarmem, 95%igem A. mischt, das Filtrat vom ausgeschiedenen Na_2SO_4 im Wasserbade eindunstet und den bei 100° getrockneten Rückstand aus Holzgeist umkrystallisiert; Nadeln, F. 194—195° (Zers.), fast unl. in k. W., l. in 130 Tln. sd. W. Der Geschmack des Präparats ist anfangs süfs, später bitter. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 606—7. 5/6. Lyon. Organ.-chem. Lab. d. medizin. Fakultät.) HELLE.

Richard Willstätter u. **Charles Hollander**, *Synthese der Ecgoninsäure.* Die S., welche bei der Oxydation von Ecgonin, sowie von Tropin als Nebenprodukt der Tropinsäure auftritt (LIEBERMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2518; **24**. 606) ist von WILLSTÄTTER und BODE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 519; C. **1901**. I. 702) als *N-Methylpyrrolidon-α-essigsäure* erkannt worden. Durch ihre jetzt gelungene Synthese ist zugleich der erste direkte Beweis für die Existenz eines Pyrrolidinringes im Tropin und Ecgonin erbracht worden. — Die *$\Delta^{\beta,\gamma}$-Hydromukonsäure*, $HOOC\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot COOH$, geht durch Erhitzen mit HBr in Eg. in *β-Bromadipinsäure*, $HOOC\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$ (Prismen; F. 147°; zwl. in W.), über, welche beim Erhitzen mit Methylamin in Bzl. fast quantitativ *r-Ecgoninsäure* ergiebt:

$$HOOC\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH + 2NH_2\cdot CH_3 =$$
$$HOOC\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH + CH_3\cdot NH_2\cdot HBr;$$



Die synthetische S. krystallisierte aus Aceton oder Essigester in Nadeln vom F. 93—94°. — Ag-Salz. Nädelchen; zers. sich bei 240°; zll. in k. W. — Cu-Salz. Smaragdgrüne Prismen aus W. + Aceton; sll. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1818—19. 22/6. [10/6.] Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss. München.) STELZNER.

Martin Heidrich, *Über das N-Methyl-α-vinylpiperidin.* Die Darst. dieser Base gelingt besser als nach dem früheren Verf. (LADENBURG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1061; LIEBIG's Ann. **301**. 136) wie folgt: 8 g *N-Methyl-α-pipekolylalkin* (I.) werden mit der 3-fachen Menge konz. Salzsäure 2 Stunden auf 165—175° erhitzt; der nur wenig gefärbte Röhreninhalt wird eingeengt, mit verd. Natronlauge übersättigt und mit Wasserdampf behandelt. Das leicht übergehende *N-Methyl-α-vinylpiperidin* (II.)

I. $\begin{array}{l} CH_2—CH_2—CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH \\ CH_2—CH_2—N\cdot CH_3 \end{array}$ II. $\begin{array}{l} CH_2—CH_2—CH\cdot CH:CH_2 \\ CH_2—CH_2—N\cdot CH_3 \end{array}$

wird über Kali in der Wärme getrocknet u. zweimal im Vakuum fraktioniert. Stark coniinartig riechendes Öl; Kp_{12}. 60°; wl. in W.; leichter l. in A., Ä.; polymerisiert sich beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck, sowie beim Aufbewahren. — Pt-Salz, $(C_8H_{15}N\cdot HCl)_2PtCl_4$. Stark glänzende, rötliche, büschelförmig verwachsene Nadeln, bezw. pyramidenähnliche Krystalle aus Salzsäure oder W.; F. 188°; wl. in k. W., A. — Au-Salz, $C_8H_{15}N\cdot HAuCl_4$. Kurze, verwachsene Krystalle aus W. von mittlerer Temperatur; F. 115—120°; wl. in k. W., leichter in A.; wird von sd. W. unter Abscheidung von Gold zers. — Bei der Reduktion des N-Methyl-α-vinylpiperidins mit Zinn + Salzsäure mufs ein Überschufs der S. vermieden werden, da er die ohnehin schon schlechten Ausbeuten verringert; das entstehende *N-Methyl-α-äthylpiperidin*, $C_5H_9N(CH_3)(C_2H_5)$, wurde als farbloses, in W. wl. Öl vom Kp. 152° erhalten, das sich beim Aufbewahren rasch veränderte. — Au-Salz, $C_8H_{17}N\cdot HAuCl_4$. Gelbe, stark glänzende Nadeln; F. 119—120°; wl. in k. W.; leichter l. in h. W., A. — $HgCl_2$-Doppelsalz, $C_8H_{17}N\cdot HCl\cdot 6HgCl_2$. Glänzende Kryställchen; F. 201—206°; wl. in k. W. — Pikrat, $C_8H_{17}N\cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe, glänzende Nadeln aus W.; F. 175 bis 176°; ll. in h. W., A. — Bei einem Spaltungsversuch des N-Methyl-α-pipekolylalkins mit Bromcamphersulfosäure wurde zwar ein krystallisierendes Salz erhalten, doch war die aus letzterem abgeschiedene Base optisch-inaktiv. — Erhitzt man 4 g des Alkins mit 18—20 g bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure und $^1/_4$ g rotem Phosphor 10 Stdn. im Rohr auf 120—125°, so bildet sich das *Jodhydrat des N-Methyl-α-pipekolylalkinjodids* (III.) Gelbliche Nadeln; F. 163° (aus Bzl.); F. 155—158° (aus

III. $\begin{array}{l} CH_2—CH_2—CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot J \\ CH_2—CH_2—N\cdot CH_3, HJ \end{array}$

A. + Ä.); ll. in W., A., Chlf., Bzl.; liefert bei der Einw. von feuchtem Ag_2O N-Methylpipekolylalkin, neben wenig N-Methyl-α-vinylpiperidin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1889—93. 22/6. [10/6.] Chem. Inst. d. Univ. Breslau.) STELZNER.

Sigmund Fränkel und **Leo Langstein**, *Über die Spaltungsprodukte des Eiweifses bei der Verdauung.* III. *Über das sogenannte Amphopepton.* Unter Amphopepton versteht man nach KÜHNE den in konz. Ammonsulfatlsgg. löslichen Teil des Peptons im Gegensatz zu den unlöslichen Albumosen. Das Amphopepton giebt alle Farbenrkk. der Eiweifskörper, während die Eiweifsfällungsmittel fast völlig versagen. KÜHNE, sowohl wie NEUMEISTER halten das Amphopepton für das letzte Prod. der peptischen Verdauung des Eiweifses, während sie die Albumosen für Zwischenprodd. ansehen. Vff. besprechen zunächst die bisher gegen die Einheitlichkeit des Amphopeptons sprechenden Beobachtungen anderer Autoren und beschreiben dann ihre Verss. zur Zerlegung des Amphopeptons.

Das Amphopepton läfst sich zunächst durch A. in zwei Fraktionen zerlegen. Die alkohollösl. Fraktion giebt weder die MILLON'sche Rk., noch die Xanthoproteïnrk., noch die MOLISCH'sche Rk. mit α-Naphtol und H_2SO_4, scheidet beim Kochen mit Alkali u. Bleilsg. kein PbS ab und giebt von den Farbenrkk. der Eiweifskörper nur die Biuretrk. Durch Benzoylieren nach BAUMANN-SCHOTTEN konnte die alkohollösl.

Fraktion noch in einen geringeren S-haltigen u. einen gröfseren S-freien Anteil zerlegt werden. Der S-haltige Anteil enthält den S in fester Bindung (nicht als SH-Gruppe) u. ist als die Muttersubstanz des Taurins anzusehen. Die Hauptmenge der alkohollösl. Fraktion giebt eine in Ä. lösl. Benzoylverb. Dieser Substanz fehlt der aromatische Komplex des Tyrosins u. ebenso die Kohlehydratgruppe. Sie steht den Protaminen, nach Kossel den einfachsten Eiweifskörpern, nahe, giebt aber im Gegensatz zu diesen kein leicht krystallisierendes Chlorhydrat. Auch die alkoholunl. Fraktion besteht aus mindestens zwei Substanzen. Die eine giebt die Biuretrk., die Xanthoproteïnrk., die Millon'sche Rk. und in besonders starkem Grade die Molisch'sche Rk., während Vff. die andere Substanz für das in Abhandlung II. (Monatshefte f. Chemie **19**. 747; C. **99**. I. 696) beschriebene Albamin halten.

Experimenteller Teil. Gereinigtes Hühnereiweifs wird mit 2 $^0/_{00}$ig. HCl und reinstem Pepsin durch 16tägige Einw. verdaut. Sobald eine Probe die Phloroglucinvanillinrk. nicht mehr giebt, wird neue HCl hinzugefügt.

a. Darstellung von Pepton mittels Ammonsulfat. Die Verdauungsfl. wird in der Siedehitze mit Ammonsulfat gesättigt, das Filtrat mit 96 $^0/_0$ig. A. versetzt, die alkoh. Lsg. abgehoben und der A. abdestilliert. Der rückständige Sirup von Ammonsulfatkrystallen befreit und in absol. A. gegossen. Es scheidet sich die alkoholunl. Fraktion aus, während aus dem Filtrate die alkohollösliche Fraktion durch Ä. gefällt wird.

b. Darstellung des Peptons durch Alkohol und Äther. Wird die Verdauungsfl. im Vakuum eingedampft, der rückständige Sirup mit 96 $^0/_0$igem A. aufgenommen, die alkoh. Lsg. mit Ä. gefällt, die Fällung in absol. A. gelöst u. wieder mit Ä. gefällt, so wird eine in W. ll., aber nicht hygroskopische Substanz erhalten, deren wss. Lsg. durch Ammonsulfat nicht gefällt wird. Die Substanz giebt weder die Molisch'sche, noch die Millon'sche, noch die Sulfhydrylrk., enthält noch festgebundenen S, giebt aber ebenfalls eine S-freie Benzoylverb. Bei der Verdauung von Eiweifs durch Phosphorsäure statt mit HCl wurden entsprechende Resultate erhalten.

Aus den Unterss. der Vff. geht hervor, dafs Amphopepton ein Gemenge von vier chemisch differenten Körpern ist, die alle zusammen nur die Rkk. einiger im Eiweifs enthaltenen Gruppen zeigen. Das gesamte Eiweifsmolekül kann demnach nicht in die unter „Pepton“ verstandenen Körper umgewandelt werden und ebenso wie diese müssen einige Albumosen Endprodd. der Verdauung sein. (Monatshefte f. Chemie **22**. 335—45. 31/5. [7/2.*] Lab. v. Hofrat Lieben. Univ. Wien.) Alexander.

Walter Erb, *Über das Salzsäurebindungsvermögen einiger reiner Eiweifskörper.* Vf. wendet das von Cohnheim u. Krieger (Z. Biolog. **40**. 95; C. **1900**. II. 584) zur Bestimmung des Salzsäurebindungsvermögen der Eiweifskörper angegebene Verf. bei Heteroalbumose, krystallisiertem Eieralbumin, krystallisiertem Serumalbumin und krystallisiertem pflanzlichen Vitellin an. Man könnte erwarten, die von 1 g eines bestimmten Eiweifskörpers gebundene Menge HCl bleibe unter allen Bedingungen konstant. Dies ist nicht der Fall; die in Bindung gehende Säuremenge wächst vielmehr mit dem Ansteigen des zugesetzten Säurequantums bis zu einem bestimmten Grenzwert, der maximalen Säurekapazität. Die maximalen Säurekapazitäten für je 1 g Serumalbumin, Vitellin, Eieralbumin und Heteroalbumose sind respektive 0,204 g, 0,212 g, 0,234 g und 0,314 g HCl. Die Zunahme der Säurebindung beim Anwachsen der zugesetzten Säuremenge erklärt Vf. aus der hydrolytischen Dissociation der Eiweifssalze, welche abnimmt beim Ansteigen des Säureüberschusses. (Z. Biolog. **41**. [N. F. **23**.] 309—30. Heidelberg. Physiol. Inst. d. Univ.) Burian.

Friedrich Krüger, *Über die Fällbarkeit einiger Eiweifskörper durch Chloroform.* Bekanntlich hat Salkowski (Ztschr. physiol. Ch. **31**. 329; C. **1901**. I. 333)

angegeben, dafs das Chloroform eiweifsfällende Eigenschaften besitze. Vf. sieht sich durch diese Angabe veranlafst, einige denselben Gegenstand betreffende Beobachtungen, die er selbst und seine Schüler GRAUBNER u. MEINSHAUSEN vor 11, resp. 10 Jahren gemacht haben, und die teilweise bereits in den Dissertationen der letztgenannten (Dorpat 1890, resp. 1891) niedergelegt sind, jetzt ausführlich mitzuteilen. Aus der Mucosa von Kälber-, Hunde- oder Schweinedarm, ferner von Hunde- oder Kälbermagen und endlich von Rinderharnblase wurden bei Zimmertemperatur durch Extraktion mit gesättigter Chlf.-W.-Lsg. Auszüge hergestellt. In 3—4 Tagen setzte sich in den klar filtrierten Auszügen ein Nd. ab, der 0,3—0,75 % Asche u. viel P enthielt, im übrigen die elementare Zus. der Eiweifsstoffe zeigte, deren Farbenrkk. gab und durch Pepsinsalzsäure vollständig verdaut wurde. Vf. nennt ihn *Mucosalbumin.* Anfänglich ist dasselbe in W. l., verliert aber allmählich seine Löslichkeit. — Auch Eieralbumin wird durch Chlf. gefällt; Blutserum giebt nur eine geringe Trübung. Hämoglobin wird nicht nur, wie FORMÁNEK angiebt, bei 50—55° C., sondern auch bei Zimmertemperatur durch Chlf. quantitativ gefällt. — Die durch Chlf. niedergeschlagenen Eiweifskörper verhalten sich hinsichtlich ihrer Löslichkeitsverhältnisse den durch Hitze koagulierten Eiweifssubstanzen ganz ähnlich. (Z. Biolog. **41** [N. F. **23**.] 341—59. Tomsk.) BURIAN.

Physiologische Chemie.

E. Schulze, *Zusammensetzung einiger Koniferensamen.* Im Anschlufs an frühere Arbeiten wurden die Samen von Abies pectinata, Larix europaea, Pinus silvestris, maritima und Cembra (bei den beiden letzten Kerne und Schalen getrennt) einer umfassenden qualitativen und quantitativen Unters. unterworfen. Vf. erörtert die benutzten Methoden und berichtet eingehend über die Ergebnisse in bezug auf N-haltige Bestandteile, in Ä. l. Stoffe, Kohlehydrate, in A. l. Stoffe und Aschenbestandteile (P_2O_5). Die Samen zeigten qualitativ keine grofsen Unterschiede; sie enthielten alle neben Eiweifskörpern u. fettem Öl invertierbare Kohlehydrate, unter denen sich wahrscheinlich überall Rohrzucker befindet. Vier von den Samen enthielten Schleimsäure liefernde Kohlehydrate. Bei Pinus Cembra wurde Stärkemehl, bei Abies pectinata ein flüchtiges Öl und ein roter Farbstoff gefunden. Die quantitative Zus. ist dagegen recht verschieden. Vf. weist darauf hin, dafs der Rohfasergehalt und die als N-freie Extraktstoffe in Anrechnung gebrachten Substanzen kein genaues Bild von der Zus. der Samen liefern, dafs zweckmäfsiger die in W. l. Stoffe, Stärkemehl und die in W., Malzextrakt und Ä. unl. Stoffe zu bestimmen sind, denn es ist kaum zu bezweifeln, dafs letztere vielleicht in ihrem ganzen Betrage aus Zellwandbestandteilen bestehen und daher einen Mafsstab zur Beurteilung der Quantität der Schalen geben können. Die vom Vf. schon früher auch für Futtermittel empfohlene Bestimmung dieser Stoffe (aufeinanderfolgendes Behandeln der Substanz mit genannten Lösungsmitteln und Abrechnung des noch vorhandenen Proteïns u. der Asche) kann bei stärkefreien Substanzen durch direkte Bestimmung der in W. l. N-freien Stoffe ersetzt werden. Vf. sieht in seinen Resultaten einen erneuten Beweis dafür, dafs die Rohfaserbestimmung gerade bei Pflanzensamen von geringem Wert ist, u. dafs eine getrennte Analyse von Kernen und Schalen das richtigste Bild von der Zus. der Samen giebt. (Landw. Ver.-Stat. **55**. 267—307. 30/6. Zürich. Agrik.-chem. Lab. des Polytechnikums.) MACH.

E. Winterstein, *Die stickstoffhaltigen Bestandteile grüner Blätter.* Durch aufeinanderfolgende Behandlung einer Anzahl vorher mit sd. W. extrahierter grüner Blätter (Lupine, Spinat, Rofskastanie, Buche, Kopfsalat) u. jungen Pflänzchen (Klee, Bohne, englisches Raygras, Luzerne) mit schwach alkal. Fl. und mit 1%ig. Natron-

lauge und durch Ausfällen des Extraktes mit Essigsäure wurden im Verhältnis zum Gesamtproteïngehalt nur unbeträchtliche Mengen von meistens dunkelgefärbten Stoffen mit wechselndem N-Gehalt gewonnen. Dagegen wurden aus den zum Teil reichlich N-haltigen Rückständen bei Spinat und Lupine nach dem Erwärmen mit 30%iger Salzsäure starke, durch Phosphorwolframsäure fällbare Ndd. erhalten, die nach dem Zerlegen mit Barytlsg. hellgelbe, die Rkk. der Eiweifsstoffe zeigende Substanzen lieferten. Vf. beobachtete ähnliche Erscheinungen bei der Unters. von gepulverten Pilzen und vermutet, dafs die Eiweifsstoffe in Verb. mit anderen Atomkomplexen, wahrscheinlich Kohlehydraten, vorhanden sind. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **19**. 326—30. 5/7. [25/5.] Zürich. Agrik.-chem. Lab. des Polytechnikums.) Mach.

Richard Otto, *Zusammensetzung des einjährigen Holzes der Obstbäume nach den vier verschiedenen Himmelsgegenden.* Die auf Bestimmung von W., Asche, N, P_2O_5, K_2O, CaO u. MgO sich erstreckende Unters. von einjährigen Trieben ergab in der Zus. wohl wesentliche, aber nicht nach bestimmten Gesetzen wechselnde Unterschiede nach den vier Himmelsgegenden. Danach dürfte es weder hinsichtlich der chemischen Zus. des Holzes, noch zum Zweck einer besseren Ausbildung desselben gerechtfertigt sein, einen Obstbaum immer nach einer bestimmten Himmelsgegend zu pflanzen. (Gartenflora **50**. 177—80. [Januar.] Proskau. Vers.-Stat. d. pomolog. Inst.; Sep. v. Vf.) Mach.

Richard Otto, *Zusammensetzung verschiedener Apfelsorten.* Vf. berichtet über die Zus. einer gröfseren Anzahl Apfelsorten aus dem Sommer 1900. Es wurden besonders die für Obstverwertung (Weinbereitung) in Betracht kommenden Bestandteile berücksichtigt. Infolge der sehr günstigen Witterung des Jahres 1900 lassen sich wesentliche Verschiedenheiten zu Gunsten der letztjährigen Ernte gegenüber der von 1898 erkennen, die sich besonders in einer bedeutenden Säureabnahme u. Zuckerzunahme äufserten. (Gartenflora **50**. 259—63. [Februar.] Proskau. Vers.-Stat. d. pomolog. Inst. Sep. v. Vf.) Mach.

Richard Otto, *Veränderung in der chemischen Zusammensetzung der Äpfel beim Lagern.* Vf. bestimmte in einer Anzahl Äpfelsorten zur Zeit der Reife im „pomologischen Sinne" und nach 9—13 wöchentlichem Lagern Säure-, Zucker-, Stärke-, Extraktgehalt und D. der aus den Äpfeln hergestellten Moste. Stärke wurde nur bei zwei Sorten und auch nur bei der ersten Unters. gefunden. Es wurde in den meisten Fällen eine konstante und ziemlich beträchtliche Abnahme (nur in zwei Fällen geringe Zunahme) der D. und des Gehaltes an Zucker und Extrakt nach der Lagerung festgestellt, während die Säure stets abnahm. Die Äpfel wurden zunächst durch Verdunstung von W. zuckerreicher und relativ säureärmer, nehmen jedoch bei längerem Lagern infolge von Veratmung und anderen Zersetzungsvorgängen an Zucker und Extraktgehalt erheblich ab. (Gartenflora **50**. 1—4. [April.] Proskau. Vers.-Stat. d. pomolog. Inst.; Sep. v. Vf.) Mach.

Richard Windisch, *Einwirkung des Formaldehyds auf die Keimung.* Frühere Verss. an Cerealien wurden auf weifse Lupinen, Erbsen, Pferde- und Sojabohnen, Lein, Mais, Raps, Luzerne und Klee ausgedehnt. Die tabellarisch wiedergegebenen Ergebnisse der mit 0,02—0,4%ig. Lsg. ausgeführten Keimverss. lassen erkennen, dafs bei konzentrierteren Quellfll. mehr Tage zur Keimung nötig waren, dafs je gröfser die Anzahl der Tage, desto kleiner das Keimprozent wurde, und dafs die Einw. sich besonders in Keimenergieverzögerung äufserte. Am widerstandsfähigsten auch gegen 0,4%ig. Lsg., die fast alle anderen Samen tötete, erwies sich Mais, dann folgten Pferdebohnen, Sojabohnen, Lupinen, Erbsen, Klee, Luzerne, Lein, Raps. Lein und Raps werden von 0,1%ig. Lsg. fast völlig getötet, auch 0,05%ig. Lsg. war bei ihnen

und bei Erbsen, Luzerne und Klee von schädlicher Wirkung. (Landw. Ver.-Stat. **55**. 241—52. 30/6. Keszthely. Agrik.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

Wilhelm Kinzel, *Keimung von Cuscuta lupuliformis Krocker.* Dieser allmählich aufkommende, Weidenpflanzungen schädigende Schmarotzer zeigt eigentümliche Keimungsverhältnisse, die Vf. durch seine Unterss. klarzustellen suchte. Die halbreifen Samen zeigten im allgemeinen hohe Keimzahlen, während die völlig reifen nur zu höchstens 5 % keimten. Vf. giebt eine eingehende Erklärung dieser Erscheinung, die wohl in einer noch nicht vollständigen Anpassung an unser Klima zu suchen ist. Es darf als erwiesen gelten, daſs mit Ausnahme von Cuscuta europaea, von der im Herbst halbreife Samen überhaupt nicht und reife erst nach langer Zeit keimten, die für die Kulturgewächse in Betracht kommenden Seidensamen groſse Neigung besitzen, schon im halbreifen Zustande auszukeimen. Die im Herbst angestellten Verss. sollten im Frühjahr zu Ende geführt werden. (Landw. Vers.-Stat. **55**. 255—66. 30/6. Frankfurt a. O.) MACH.

W. Zaleski, *Eiweiſsbildung in den Pflanzen.* Im Anschluſs an frühere Unterss. über die Eiweiſsbildung beim Keimen von Allium Cepa stellte Vf. fest, daſs auch im Ruhezustand geringe Zunahme des Prozentsatzes an Eiweiſs-N in Bezug auf Gesamt-N eintrat. Eine weit stärkere Zunahme der Eiweiſsstoffe wurde beobachtet, wenn in vier Stücke zerschnittene Zwiebeln einige Tage in feuchter Luft unter verdunkelter Glasglocke gehalten wurden. (Die so weit als möglich gleichartige Kontrollportion wurde sofort getrocknet und analysiert.) Die Zunahme unterblieb bei Anwendung einer Wasserstoffatmosphäre, so daſs Ggw. von O als notwendige Bedingung erscheint. Die Gröſse der Zerkleinerung ist nur bis zu einer bestimmten Grenze von Einfluſs. Desgleichen lieſs sich bei Wurzeln und Knollen, die durch erhebliche Mengen von Nichteiweiſsverbb. und N-freien Reservestoffen dazu geeignet sind (Beta vulgaris, Daucus carota, Petroselinum sativum, Apium graveolens, Solanum tuberosum, Dahlia variabilis) durch dieselbe Behandlung eine mit groſser Geschwindigkeit eintretende Eiweiſssynthese hervorrufen. Die Gröſse der Synthese, die wahrscheinlich nur bis zu einer gewissen Grenze geht, ist verschieden nach dem anfänglichen Eiweiſsgehalt, der wieder von der Zeit des Vers. abhängt, da auch während der Ruheperiode B. von Eiweiſs allmählich erfolgt. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **19**. 331—39. 5/7. Nowo-Alexandria. Pflanzenphysiol. Lab.) MACH.

P. Bielfeld, *Zur Frage über die amylolytische Wirkung des Speichels.* Bei Verss., die unternommen wurden, um die Angaben HOFBAUER's (PFLÜGER's Arch. **65**. 503; C. **97**. I. 392) über die physiologischen Schwankungen der diastatischen Kraft des Speichels nachzuprüfen, ergab sich die sehr auffallende Thatsache, daſs die durch Speichel oder Ptyalinlsg. in einem bestimmten Zeitraum gebildete Zuckermenge von der angewendeten Fermentmenge unabhängig ist, dagegen durch die absolute Quantität der verwendeten Stärke bestimmt wird; die Konzentration des Stärkekleisters ist hierbei belanglos. (Z. Biolog. **41**. (N. F. **23**.) 360—67. Tomsk. Med.-chem. Lab.) BURIAN.

Friedrich Krüger, *Zur Kenntnis der quantitativen Pepsinwirkung.* Während die Wirkung des Ptyalins in quantitativer Beziehung auffallenderweise von der Menge des verwendeten Ferments unabhängig ist und nur durch die absolute Stärkemenge bestimmt wird (s. vorst. Ref.), wächst beim Pepsin, wie Vf. zeigt, mit der Fermentmenge auch die Menge der Fermentationsprodd., aber nicht proportional der ersteren, sondern in abnehmendem Verhältnisse. Ferner ist beim Pepsin nicht bloſs die absolute der Verdauung unterworfene Eiweiſsmenge, sondern auch die Konzentration des Verdauungsgemisches an Eiweiſs für den Ablauf der Verdauung

von Bedeutung, da die quantitative Pepsinwirkung mit sinkender Eiweifskonzentration ansteigt, allerdings nicht proportional der Verdünnung. (Z. Biolog. **41**. [N. F. **23**.] 378—92. Tomsk.) Burian.

Fr. N. Schulz, *Über die Ursache der Zunahme der Eiweifszersetzung während des Hungerns.* Vf. hält gegenüber den Ausführungen von Kaufmann (Z. Biolog. **41**. 75; C. **1901**. I. 636) an seiner Anschauung über das Zustandekommen der prämortalen N-Steigerung bei Hungertieren fest. (Z. Biolog. **41**. [N. F. **23**.] 368—77. Jena. Chem. Abteil. d. physiol. Inst.) Burian.

Leon Asher u. **Holmes C. Jackson**, *Über die Bildung der Milchsäure im Blute nebst einer neuen Methode zur Untersuchung des intermediären Stoffwechsels.* Vff. liefern einen Beitrag zur Lösung der viel bearbeiteten Frage, ob die im Tierkörper als intermediäres Stoffwechselprod. entstehende Fleischmilchsäure aus den Kohlehydraten oder aus den Eiweifsstoffen hervorgeht. Wird bei künstlicher Durchströmung überlebender Organe dem Durchströmungsblute Traubenzucker zugesetzt, so wird nicht mehr Milchsäure gebildet, als bei Transfusion mit zuckerfreiem Blute. Auch bei Anwendung einer von den Vff. ausgearbeiteten Methode zur Ausschaltung der Nieren und aller übrigen Baucheingeweide aus dem Blutkreislauf lebender Tiere ergab sich, dafs intravenöse Injektion von Traubenzucker keine Mehrbildung von Milchsäure zur Folge hat. Eine Entstehung von Milchsäure aus Zucker im Tierkörper läfst sich somit nicht nachweisen; es erscheint deshalb wahrscheinlicher, dafs die erstere im Organismus aus Eiweifsstoffen gebildet wird. Bezüglich der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Z. Biolog. **41**. [N. F. **23**.] 393—436. Bern. Physiol. Univ.-Inst.) Burian.

Gärungschemie und Bakteriologie.

S. Küttner u. **Chr. Ulrich**, *Der Nachweis einer Beimischung von Bierhefe in Prefshefe nach Bau.* Vff. haben die Methode von Bau (Lunge, Chem.-techn. Unters.-Methoden III. 418) nachgeprüft, indem sie reingezüchtete obergärige Hefe, sowie Prefshefe aus einer Fabrik mit bekannten Mengen Bierhefe versetzten und auf eine 1%ige Lsg. von Raffinose einwirken liefsen. Die Prüfung hat die Zuverlässigkeit der Bau'schen Methode voll bestätigt. (Z. öffent. Chem. **7**. 185—86. 30/5. [25/5.] Leipzig.) Woy.

H. Herzfeld, *Zum Nachweis von Bierhefe in Prefshefe.* Vf. hat ebenfalls wie Küttner u. Ulrich (vorst. Ref.) nicht gefunden, dafs nach der Methode von Bau eine unzweifelhaft reine Prefshefe verdächtigt wurde. Er hat allerdings stets nur nach 24 Stunden beobachtet, da in der Praxis Fälschungen mit 5% und weniger kaum vorkommen dürften. Vf. bedient sich nebenher mit voller Übereinstimmung zur Bau'schen Methode folgender eigenen Methode. Man schüttelt 10 ccm einer 1%ig. Melitrioselsg. mit 1 g Hefe gut durch u. füllt mit dem Gemisch ein Einhorn'sches Gärungssaccharimeter in derselben Weise wie bei Harnunterss. Stellt man das Saccharimeter in einen Thermostaten bei 30°, so entwickelt eine Prefshefe, die mindestens 5% Bierhefe enthält, in 24 Stunden wenigstens 4—5 ccm Kohlensäure, reine Prefshefe nach dem alten (Wiener) Verfahren nie mehr als 3 ccm, Lufthefe nicht mehr als 4 ccm.

Der von Langfurth (S. 236) ausgesprochenen Verurteilung der Bau'schen Methode bezüglich ihres Wertes für Handelshefen kann Vf. durchaus nicht beitreten. Für Hefe nach dem alten Verf. sind die Resultate, die nach der Bau'schen Methode gewonnen werden, unbestreitbar. Ist bei einer Lufthefe nach 24 Stunden vollständige Vergärung eingetreten, so wird man die Hefe als verdächtig bezeichnen und, wie bei

der Milch die Stallprobe, hier die Fabrikprobe beantragen. Es wird festzustellen sein, aus welcher Fabrik die Hefe stammt, und wie sich die Hefe dieser Fabrik nach der BAU'schen Methode verhält. Zeigt die Hefe dieser Fabrik nach 24 Stdn. volle Vergärung, so ist damit noch nicht bewiesen, daſs die untersuchte Hefe nicht einen Zusatz von Bierhefe erhalten hat, aber man wird dann auf den Nachweis verzichten oder andere Wege zum Nachweis einschlagen müssen. Zeigt die Hefe der Fabrik nach 24 Stunden keine volle Vergärung, und zwar beständig in einer genügenden Reihe von Generationen, so ist die Fälschung der fraglichen Hefe nachgewiesen. (Z. öffent. Ch. **7.** 220—21. 30/6. [20/6.] Berlin.) WOY.

J. Grüss, *Über Oxydaseerscheinungen der Hefe.* Die von EFFRONT u. TOLOMEI (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **5.** 52; C. **96.** I. 777) mitgeteilten Beobachtungen lassen darauf schlieſsen, daſs in der Hefe eine Oxydase vorhanden sein muſs. Für seine Verss., diese Folgerungen sicher zu stellen, benutzte Vf. Rkk., die den Begriff der „Oxydase" nach folgenden Eigenschaften feststellen lieſsen: 1. muſs die Oxydase aus der Luft O aufnehmen, ohne sich mit ihm zu vereinigen, sie muſs ihn dagegen auf andere Körper übertragen; letztere werden dadurch oxydiert. — 2. Dieser Oxydationsvorgang muſs fortgesetzt erfolgen; wird das oxydierte Substrat fortgenommen u. werden neue Mengen davon hinzugebracht, so müssen auch diese oxydiert werden. — 3. Durch Erhöhung der Temperatur muſs die O-übertragende Eigenschaft verändert u. schlieſslich vernichtet werden. Diese drei Postulate bedingen die enzymatische Natur. — Die in der Hefe sich kundgebende Oxydase hat Vf. nicht isolieren können; dagegen läſst sich aus (obergäriger) Hefe ein Preſssaft gewinnen, welcher die Oxydasereaktionen liefert, wenn die Hefe längere Zeit an der Luft gelegen hat und dann mit Glycerin behandelt worden ist.

Die Oxydase in der Hefe hat als Sauerstoffüberträger die gleiche Eigenschaft wie die in ruhender Gerste vom Vf. nachgewiesene Oxydase (Spermoxydase): Tetramethyl-p-phenylendiaminchlorid wird oxydiert, nicht aber Guajak. In der Hefezelle sind auch keine „deckenden Stoffe" zugegen, welche die Guajak-H_2O_2-Rk. verhindern. — In der Regel reagiert die abgepreſste, gelagerte untergärige Hefe auf Tetrapapier (mit Tetramethyl-p-phenylendiaminchlorid getränktes Filtrierpapier), aber nicht auf das mit Soda imprägnierte Tetrapapier. Die abgepreſste, gelagerte obergärige Hefe reagiert umgekehrt. Als Sauerstoffüberträger wirkt die Hefe ähnlich wie die Essigsäurebakterien und andere Fermente.

Der Glycerinextrakt der obergärigen Hefe reduziert ammoniakal. Silberlsg., nicht aber FEHLING'sche Lsg., derjenige der untergärigen vermag die Silberreduktion nur in sehr geringem Maſse auszuführen. Vf. nennt diesen Körper „Reduktionskörper" und schreibt ihm die Fähigkeit zu, die Färbung des Tetrapapiers durch obergärige Hefe zu verhindern, und die des Tetrasodapapiers zu veranlassen. Der den Reduktionskörper enthaltende Glycerinextrakt färbt sich in ähnlicher Weise bei Zusatz von Soda braun, wie Pyrogallussäure in alkal. Lsg. Diese Erscheinung ist keine „oxydasische". Der Reduktionskörper u. die Hefeoxydase sind schon dadurch unterschieden, daſs ersterer mit Glycerin extrahierbar ist, letztere aber dadurch nicht aus den Zellen herausgebracht werden kann. Als Hauptresultat ergiebt sich demnach: ein in der Hefe vorkommender, reduzierend wirkender Extraktionsstoff kann die oxydasische Erscheinung derselben gegen Tetramethyl-p-phenylendiaminsalze maskieren. (Forts. folgt.) (Wchschr. Brauerei **18.** 310—12. 14/6.) PROSKAUER.

R. Albert, *Neuere Versuche mit zellenfreier Gärung.* (Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1900.** II. 1. Hälfte. — C. **1900.** I. 677. 678. 1034; **1901.** I. 469.) ROTH.

J. Grüss, *Über Oxydaseerscheinungen der Hefe* (s. vorvoriges Ref.) Die „oxydasischen" Erscheinungen der Hefe hängen einerseits von dem Entwickelungszustand

der Hefe ab, andererseits beeinflufst auch der Säuregehalt, unabhängig von jenem Zustand, die Wirkung. Der „Reduktionskörper“ verschwindet beim Lagern der Hefe an der Luft allmählich. Kurz nach der Gärthätigkeit sind die Hefezellen mit dem Reduktionskörper derart angefüllt, dafs ihre oxydasische Wirkung verhindert wird. Nachdem aber der sog. Vakuolenzustand eingetreten ist, erfolgt die Änderung dieses „pseudoanoxydasischen“ Zustandes, indem die Zellen auf ein geeignetes Reagens einwirken. Durch die Einw. des Sauerstoffs auf die Vakuolen enthaltenden Zellen erfolgt eine zweite Änderung des Oxydasezustandes, die sich durch eine entsprechende Änderung den Reagenzien gegenüber verfolgen läfst.

Der „Reduktionskörper“ entsteht während der Gärung, und zwar analog der B. des Glykogens. Man kann das Gesetz aufstellen: Wird ein Zucker durch eine Hefe vergärt, so zeigt sich dies in einer Veränderung ihrer oxydasischen Wirksamkeit. — Einw. niedriger Temperaturen (0—3° C.) auf die Hefezellen schwächt deren Oxydase, Temperaturen von 60—65° töten letztere ab; auch A. von 96%, wirkt schwächend auf das Enzym ein. (Wchschr. Brauerei **18**. 318—21. 21/6.) PROSKAUER.

Gab. Bertrand u. **R. Sazerac**, *Über eine biochemische Differenzierung der zwei hauptsächlichsten Essigfermente.* Die beiden bekanntesten Essigsäurefermente, das Mycoderma aceti PASTEUR und das Bacterium xylinum BROWN (Sorbosebacterium) lassen sich durch ihr Verhalten gegenüber einer glycerinhaltigen Nährlsg. sicher voneinander unterscheiden. Während letzteres Ferment (vgl. BERTRAND, C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 842 u. 984; C. **98**. I. 884 u. 985) das Glycerin rasch zu Dioxyaceton umwandelt, greift das erstere das Glycerin kaum an, keinesfalls aber entstehen dabei andere Prodd., als die der vollständigen Verbrennung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1504—7. [17/6.*].) DÜSTERBEHN.

Pharmazeutische Chemie.

C. Binz, *Der Gehalt natürlicher Eisenwässer an gelöstem Eisen.* Proben verschiedener im Handel befindlicher Eisenwässer ergaben einen nur geringen Gehalt an gelösten Ferroverbb. Dieselben hatten sich vielmehr beim Lagern der Flaschen in Form unl. Ferriverbb. bereits ausgeschieden und namentlich an den Flaschenwandungen abgelagert. Unter 13 untersuchten Wasserproben war nur eine in für Heilzwecke brauchbarem Zustande, ein Beweis, dafs es möglich ist, die Füllung so auszuführen, dafs sich das W. genügend lange hält. Die meisten Proben waren also für therapeutische Zwecke so gut wie wertlos. (Dtsch. med. Wchschr. **27**. 212—13. Bonn.) PROSKAUER.

A. Schulte im Hofe, *Die Kultur und Fabrikation von Thee in Britisch-Indien und Ceylon.* An der an diesen Vortrag sich anschliefsenden Diskussion beteiligte sich **H. Kunz-Krause**, welcher darauf hinweist, dafs das im Thee enthaltene *Tannoid* — die sogen. *Boheasäure* — nach den von ihm über diesen Körper bisher gewonnenen Untersuchungsresultaten mit der sogen. Kaffeegerbsäure jedenfalls nicht identisch ist. Während die alkoh. Lsg. dieses letzteren Tannoids beim Eintragen von metallischem Natrium eine zunächst tief goldgelbe, bald aber nach grün sich verfärbende, auf der B. von *Viridinsäure* beruhende Fällung liefert, behält der mit Boheasäure resultierende Nd. seine prächtig hochgelbe Farbe bei. (Arch. der Pharm. **236**. 567 u. 569; C. **98**. II. 973.) Die Boheasäure scheint ein besonderes, für Thea chinensis charakteristisches Tannoid zu sein, über welches sich Vf. weitere Mitteilungen vorbehält. Neben derselben dürfte im Thee noch ein zweites Tannoid enthalten sein.

Weiterhin giebt Vf. hinsichtlich des unter dem Einflufs der Nachbehandlung in den nach den Ausführungen von SCHULTE IM HOFE im frischen Zustande geruch-

losen und selbst unangenehm schmeckenden Blättern entstehenden **Aromas** seiner Ansicht dahin Ausdruck, daſs es sich hierbei um einen im Pflanzenreich verbreiteten, die Abspaltung *„aromatophorer“ Molekularkomplexe* („Gruppen“) bedingenden Prozeſs aus an sich organoleptisch indifferenten „Aromatogenen“ handelt. Auf derartigen **extracellularen**, d. h. nicht intra vitam eintretenden Abspaltungen von aromatophoren Molekularkomplexen, beruht bekanntlich die Entstehung der Benzoë, des Perubalsams, das sogen. Benefizieren der Vanille etc. Als Seitenstück hierzu und zugleich zum Beleg für die oben geäuſserte Ansicht allgemeiner Verbreitung derartiger Spaltungsprozesse teilt KUNZ-KRAUSE mit, daſs er neuerdings aus Belladonna einen balsamartigen Körper isoliert hat, welcher seinem ganzen Verhalten nach dem **Perubalsam** an die Seite zu stellen ist. Wie dieser letztere, so ist auch der *„Belladonnabalsam“* u. a. durch einen eigenartigen, „balsamischen“, honigartigen Geruch ausgezeichnet. Einen ganz ähnlichen *„Coniumbalsam“* vermochte Vf. aus Rückständen, welche von der Darst. des Coniins aus Conium maculatum herrührten, zu isolieren. Diese „**Balsame**“, welche voraussichtlich dem Styracin u. Cinnameïn verwandte Ester von aromatischen SS. der Benzoë-, Zimmt- u. analoger Säurereihen enthalten, dürften — zum Teil wenigstens — identisch sein mit den in Pflanzenanalysen früherer Jahrzehnte häufig wiederkehrenden „**Weichharzen**“. Eine eingehende Bearbeitung der einschlägigen Fragen aus diesem Kapitel der Phytochemie behält sich der Vf. vor. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **10**; Sep. v. Vf.) Red.

Martin Jacoby, *Über die chemische Natur des Ricins.* Wird die wss. Lsg. von käuflichem, nach KOBERT's Methode dargestelltem Ricin (MERCK) fraktioniert mit $(NH_4)_2SO_4$ gesättigt, so zeigt sich, daſs das Ricin schon bei $^6/_{10}$-Sättigung fast vollständig ausgesalzen ist. Aus diesem Umstand, sowie aus der Thatsache, daſs das käufliche Ricin — im Gegensatz zu STILLMARK's Angaben — durch Trypsin (und Papayotin) selbst bei wochenlanger Digestion nicht angegriffen wird, ergiebt sich ein Verf. zur Reinigung des käuflichen Ricins. Dasselbe wird aus seiner Lsg. durch $^6/_{10}$-Sättigung mit $(NH_4)_2SO_4$ gefällt und durch Umfällen gereinigt. Die Lösung des so erhaltenen Produkts wird dialysiert, dann durch mehrere Wochen mit Trypsin verdaut und hierauf abermals durch $^6/_{10}$-Sättigung mit $(NH_4)_2SO_4$ gefällt. Das so erhaltene Präparat zeigt dieselbe Giftigkeit, wie das Ausgangsmaterial, wird aber nicht mehr durch Kochen, Sublimat, Platinchlorid und Pikrinsäure gefällt und giebt auch nicht mehr Biuretrk. und ADAMKIEWICZ' Rk. Während das eiweiſshaltige Ricin (Ausgangsmaterial) gegen Trypsin und H_2O_2 resistent ist, wird das reine Ricin durch diese beiden Reagenzien leicht zerstört. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **46**. 28—40. 27/6. Heidelberg. Pharmak. Inst.) BURIAN.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Formazol* nennt C. FR. HAUSMANN in St. Gallen ein „antiseptisches, oxydierendes Inhalationsmittel“ gegen Lungen- und Kehlkopftuberkulose und chronischen Bronchialkatarrh, welches bei ca. 80% Formolgehalt kleine Mengen von Jodoform, Chloralhydrat, Terpin und Menthol enthält. — *Hermophenyl* ist das nach dem Verf. von LUMIÈRE u. CHEVROTIER (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 145; C. **1901**. I. 455) dargestellte *Natriumquecksilberphenoldisulfonat;* amorphes, weiſses, in etwa 5 Tln. k. W. l. Pulver mit etwa 40% Hg-Gehalt. Wird von BÉRARD zur Herst. von Wundverbänden, bezw. Verbandstoffen an Stelle von Jodoform- u. Salicylsäureverbandstoffen sehr empfohlen. (Pharm. Ztg. **46**. 492. 19/6.) DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Antiseptisch wirkendes Ricinusöl* besteht nach Vorschrift von F. BLOWSKI aus Mischungen von je 20, bezw. 10 g Benzonaphtol und Resorcin mit 260, bezw. 280 g Ricinusöl, die zur Unterscheidung vom gewöhnlichen Ricinusöl durch Alkannin purpurrot, bezw. blaſsrosa

gefärbt werden können. — Unter dem Namen „*Ossin*“ brachte J. F. Stroschein, Berlin, im Jahre 1897 ein gegen Diabetes empfohlenes Fluidextrakt aus Knochen (Extr. ossium fluid.) in den Handel, während heute diese Firma ein Leberthranpräparat (C. **1900**. I. 756) mit dem gleichen Namen belegt. (Pharm. Ztg. **46**. 511. 26/6.) Düsterbehn.

Heinrich Zellner, *Über Roborat.* Vf. bezeichnet das „Roborat“ entsprechend der auf den Etiketten des Präparates gegebenen Beschreibung als l. u. fand es wie folgt zusammengesetzt:

Eiweiſs	Fett	W.	Stärke u. Dextrin	Asche	Lecithin
85,31	3,16	8,26	1,09	1,45	0,53 %.

Das Lecithin wurde in dem mit W. ausgeschüttelten und noch nachher gut von der in W. l. P_2O_5 ausgewaschenen Präparat mit Methylalkohol in der Wärme ausgezogen, der nach dem Verjagen des Methylalkohols verbleibende Rückstand verascht und die in der Asche befindliche P_2O_5-Menge bestimmt, woraus sich das Lecithin berechnen läſst. — *Roboratnährzwieback* enthielt:

Eiweiſs	Fett	W.	Asche
21,21	11,26	5,53	1,02 %.

Roboratnährzwieback für *Diabetiker* ergab 32,12 % und *Roboratbrot* 30,25 % Eiweiſs. (Pharm. Ztg. **46**. 501. 22/6. Hannover.) Proskauer.

G. Kassner, *Über Roborin.* Nach Vf.'s Unterss. enthält Roborin, ein Präparat aus frischem Blut, das also vorwiegend aus Hämoglobin oder dessen nächsten Umwandlungsprodd. besteht, 0,38—0,49 % Eisenoxyd in organischer Bindung, von dem der bei weitem gröſste Teil durch die Verdauungssäfte gel. wird, 10,0—13,7 % Rohasche, bezw. 7,26—8,35 % Reinasche, von welcher etwa die Hälfte aus Kalk, CaO, besteht, daneben finden sich auſser Eisen: Phosphorsäure (etwa $2^1/_2$ %), Sulfate und Chloride, bezw. Oxyde des Kaliums, Natriums und Magnesiums; 76,9—82,5 % Gesamtstickstoffsubstanz, von welcher 98—99 % verdaulich sind, sie besteht vorwiegend aus Proteïn, der Betrag an nichteiweiſsartiger Stickstoffsubstanz ist nur gering. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **4**. 585—90. 1/7. Pharmazeut. Abteil. d. chem. Inst. d. Kgl. Akad. Münster i. W.) Woy.

Agrikulturchemie.

R. Ulbricht, *Ein Glashaus mit fahrbarem Dach und beweglichen Seitenwänden.* Vf. hat für seine Vegetationsverss., die in geräumigen, in die Erde vergrabenen Cylindern ohne Boden angestellt wurden, u. bei denen thunlichst die im freien Lande bestehenden Verhältnisse hergestellt werden sollten, ein aus festem Unterbau, fahrbarem Dach und fahrbaren Seitenwänden bestehendes Glashaus konstruiert, das die Pflanzen vor Hagel, heftigen Regengüssen und Winden schützen soll, bei günstiger Witterung aber bequem entfernt werden kann u. auch bei Windstille fallende Ndd. auf Pflanzen und Boden gelangen läſst. Die nähere Einrichtung wird eingehend beschrieben u. durch zwei Tafeln erläutert. (Landw. Vers.-Stat. **55**. 435—38. Dahme. Vers.-Stat.) Mach.

C. Fruwirth, *Samenfarbe und Samenschwere in einzelnen Köpfen bei Rotklee.* Die sehr ausgedehnten Unterss. über Verteilung der Samenfarbe, ihre Erblichkeit u. die Gewichtsverhältnisse der Samen innerhalb eines Kopfes führten zu folgenden Resultaten: Die verschieden gefärbten Samen sind in keiner ausgesprochenen Art auf die obere oder untere Hälfte des Kopfes verteilt. Köpfe mit violetten und

scheckigen Samen zeigen ein schwaches Vorwiegen der ersteren im unteren Teil des Kopfes, was für die aus Samen bekannter Färbung gezogenen Pflanzen wie für solche unbekannter Abstammung gilt. Das Vorherrschen einer Farbenrichtung wird in erster Linie von der Abstammung der Pflanze von einem Samen bestimmter Farbe bedingt. Die violetten Samen eines Kopfes sind durchschnittlich schwerer als die scheckigen, letztere schwerer als die mehr lichten. Das Gewicht einzelner Körner in den einzelnen Zonen steigt im allgemeinen von unten rasch an bis zu einer Zone der unteren Hälfte, um von da allmählich zu sinken. (Landw. Vers.-Stat. **55**. 439 bis 452.) Mach.

Th. Seliwanoff, *Drainwässer und Salzmoräste der Rieselfelder der Stadt Odessa.* Die Unters. der Drainwässer ergab, daſs die Oxydationsprozesse infolge Verunreinigung der Gräben und unmäſsigen Begieſsens stellenweise ungenügend waren, daſs die Zus. sich in einem Tage nicht merklich ändert, daſs sie, wenn P_2O_5-Düngung nebenher erfolgt, zur Berieselung völlig geeignet sind, u. daſs sich ein stellenweise auftretender hoher Cl-Gehalt durch Beimischung von salzigem Grundwasser erklärte. Die neben den Rieselfeldern vorhandenen, völlig unfruchtbaren, sehr stark Cl- u. SO_3-haltigen Salzmoräste lassen sich nach einigen hierüber angestellten Parzellenverss. durch Berieselung mit Drainwasser, vergröſserte Drainage u. geeignete Bearbeitung von dem schädlichen Salzgehalt befreien u. unter Pflanzenkultur bringen. (Landw. Vers.-Stat. **55**. 475—78. Nowo-Alexandria. Agrik.-chem. Lab. d. Neurussischen Univ.) Mach.

W. A. Withers und **G. S. Fraps**, *Das Verhältnis der Salpeterbildung einiger Düngemittel.* Aller gebundener Stickstoff geht im Boden mehr oder weniger leicht schlieſslich in Nitrat über, die Form, welche von den meisten Pflanzen am leichtesten aufgenommen wird. Wenn man nun unter genau gleichen Verhältnissen die Gröſse der Umwandlung stickstoffhaltiger Düngemittel, welche nicht von der Pflanze direkt aufgenommen werden können, in Nitrate bestimmt, so erhält man ein relatives Bild von dem Wert dieser Düngemittel für die Pflanzen. Vff. haben derartige Verss. ausgeführt. Sie mischten Mengen verschiedener Düngemittel, welche 0,6 g N entsprachen, mit je 1000 g desselben Bodens, lieſsen die immer gleichmäſsig feucht gehaltenen Mischungen drei Wochen bei 28—30° C. im dunklen Raum stehen, laugten nach Hinzufügung von $CaCO_3$ die Nitrate aus u. bestimmten sie. Die gefundenen Werte sind in einer Tabelle zusammengestellt.

Die Nitrifikation wird durch Mengen mit gröſseren Quantitäten Boden, sowie durch Hinzufügen von $CaCO_3$ sehr beschleunigt. Die Reihenfolge der Düngemittel in ihrer Nitratbildung entspricht der durch $KMnO_4$ bestimmten Wirksamkeit. Nur Ammoniumsulfat zeigte sehr niedrige Nitratbildung, welche allerdings durch $CaCO_3$-Zusatz sehr erhöht wurde. Der abnorm niedrige Betrag erklärt sich vielleicht durch Anwesenheit von Bakterien, welche organischen Stickstoff Ammoniumsalzen vorziehen, oder aber es kann Ammoniumsulfat selbst oder die aus ihm entstehenden freien Ss. die Thätigkeit der salpeterbildenden Organismen hemmen. Wahrscheinlich sind alle drei Gründe gemeinsam anzunehmen, indem je nach dem Boden bald der eine, bald der andere vorwiegt. (Journ. Amer. Chem. Soc. **23**. 318—26. 20/6. 1901. [24/12. 1900.].) Fahrenhorst.

F. W. Dafert u. **Ad. Halla**, *Auftreten von freiem Jod im Chilesalpeter.* Vff. beobachteten bei einer Salpeterprobe, die starken Geruch nach Jodoform besaſs, das Sublimieren von Jod an den Glasstopfen der Aufbewahrungsflasche. In der Probe wurden 0,4% KJO_3 gefunden, KJ konnte nicht nachgewiesen werden. Die Entbindung des freien Jods aus Jodaten wird durch organische Verunreinigungen, im vorliegenden Falle durch einige Gerstenkörner, bedingt. Ein derartiger Salpeter ist als Düngemittel nicht sehr empfehlenswert, wenn auch die Gefahr einer schädlichen

Wirkung sehr gering ist, auch durch längeres Lüften beseitigt wird. (Z. landw. Vers.-Wes. Öst. 4. 732—34. Juni. Wien. Landw.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

F. Nobbe, *Apparat zur quantitativen Befeuchtung der Keimbetten bei Samenprüfungen.* Um die zur Erzielung einer gleichmäßsigen Befeuchtung der Keimbetten notwendige quantitative Regelung des Nachgieſsens zu erleichtern, stellte Vf. einen App. zusammen, der aus einer hochstehenden geräumigen Flasche besteht, von der mittels eines durch Quetschhahn zu verschlieſsenden Schlauches ein Meſscylinder gefüllt werden kann. Von dem Cylinder wird durch Hebervorrichtung mit Hilfe von durch Glasperle oder Quetschhahn verschlieſsbaren Gummischlauch und Glasspitze das nötige Quantum W. auf die Keimbetten gelassen. (Landw. Vers.-Stat. 55. 389 bis 390. 30/6.) MACH.

Albert Atterberg, *Variationen der Nährstoffgehalte bei dem Hafer.* Um mit Hilfe der Pflanzenanalyse zu Aufschlüssen über den Düngerbedarf der Bodenarten zu gelangen, unternahm Vf. eine groſse Anzahl von in den Jahren 1885—93 ausgeführten Unterss. über die Schwankungen der Nährstoffgehalte (N, P_2O_5, K_2O, CaO, MgO, S, SiO_2) in den Hauptteilen der Haferpflanzen, wie sie in der Praxis vorkommen, über ihre Veränderungen bei in steigenden Quantitäten zugeführten Nährstoffen und den Einfluſs der Wasserzufuhr, der Saatdichte und der Jahreswitterung. Vf. gelangt auf Grund seiner Ergebnisse zu der Schluſsfolgerung, daſs eine Bestimmung des im Boden im Minimum befindlichen Nährstoffes durch eine Vergleichung der bei der Analyse gefundenen Nährstoffgehalte mit den entsprechenden Mittel- u. Minimalzahlen, die Vf. für Hafer aus seinen Resultaten ableitet, möglich ist. Vf. erörtert die Verwendbarkeit dieser Unterss. für die landwirtschaftliche Praxis, woraus hervorgeht, daſs die Analysenziffern jeder Haferprobe zu freilich mehr oder weniger unsicheren Schlüssen über den relativen Vorrat der Nährstoffe im Boden berechtigen können. Es ist anzunehmen, daſs bei den zukünftigen Düngungsverss. die Analyse der Ernteprodukte eine sehr wichtige Rolle spielen wird. (J. f. Landw. 49. 97 bis 172. 5/7.) MACH.

Albert Koehler, *Erbsen, Bohnen, Wicken und deren Müllereiprodukte.* Nach eingehender Besprechung der groſsen wirtschaftlichen Bedeutung u. der chemischen Zus. der genannten Leguminosen im allgemeinen, sowie ihrer Eigenschaften als Futtermittel giebt Vf. im speziellen Teil eine Darst. der botanischen und mikroskopischen Kennzeichen (hierzu 2 Tafeln), der Zus. und der Verdaulichkeit, des Futter- und Mastwerts und der spezifischen Wirkungen der einzelnen Leguminosen, der aus ihnen hergestellten Schrote, der bei der Fabrikation der Schälerbsen abfallenden Erbsenkleie (Erbsenfuttermehl; Erbsenschalen) und des bei Herst. des Bohnenmehls in Konservenfabriken entstehenden Bohnenabfalls. Nach den bisherigen Fütterungsverss. ist die Ausnutzung der Nährstoffe dieser Futterstoffe eine sehr gute, und die ihnen, besonders den Wicken, vielfach zugeschriebene schädliche Wirkung bei nicht zu ausgiebiger Fütterung und bei normaler Beschaffenheit als belanglos anzusehen. (Landw. Vers.-Stat. 55. 401—34. Königsberg. Vers.-Stat.) MACH.

O. Kellner, O. Zahn und **H. v. Gillern**, *Fütterungsversuche mit Melasse und Torfmehl.* Die an zwei Hammeln ausgeführten Verss., bei denen in der ersten Periode Wiesenheu, in der zweiten Heu, Torfmehl und Melasse, in der dritten Heu und Melasse gegeben wurden, dienten zur Berechnung der Verdauungskoeffizienten der einzelnen Nährstoffe der drei benutzten Futterbestandteile, woraus sich ergab, daſs bei Heu- und Melassefütterung sich ein geringer nachteiliger Einfluſs der letzteren auf die Verdauung der Rohfaser und der Pentosane des Heues bemerkbar machte, und daſs bei Torfmehlzulage eine erhebliche Depression in der Ausnutzung

des Gesamtfutters eintrat. Nach den vorliegenden Unterss. ist das Torfmehl nicht nur vollständig unverdaulich, sondern führt auch Stoffe in den Kot über, welche bei Abwesenheit des Torfmehls dem Tierkörper erhalten bleiben oder zu anderen Zwecken Verwendung finden. Es übt keine verdauungsbefördernde Wirkung aus, bedingt vielmehr für die Bewegung vom Munde zum Darm bis zur Ausscheidung einen Verbrauch an Kraft, der durch den Zerfall sonst für andere Zwecke verwendbarer Nährstoffe gedeckt werden mufs. Auch die dem Melassetorf zugeschriebene diätetische Wirkung ist auf Rechnung der Melasse u. nicht auf die des Torfs zu setzen. (Landw. Vers.-Stat. **55**. 379—88. 30/6. Möckern. Landw. Vers.-Stat.) Mach.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. de Schulten, *Synthese des Boronatrocalcits (Ulexits).* Zwecks Darst. dieser Verb. mischt man eine $CaCl_2$-Lsg. mit einer überschüssigen, k. gesättigten Boraxlsg. und überläfst das Gemisch in einem verschlossenen Gefäfs sich selbst. Nach 15 bis 30 Tagen ist der anfangs amorphe Nd. krystallinisch geworden; er wird rasch mit etwas k. W. gewaschen, zwischen Fliefspapier abgeprefst u. an der Luft getrocknet. Sehr feine Nadeln von der Zus. $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 16H_2O$, D^{15}. 1,955, verlieren beim gelinden Erhitzen ihr Krystallw., schm. bei Rotglut und lösen sich langsam, aber vollständig in k. W. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1576—77. [24/6.*].) Düsterbehn.

J. Strüver, *Eine chemische Reaktion zwischen Hauerit und einigen Metallen bei gewöhnlicher Temperatur.* Metallisches Silber, welches mehrere Jahre lang mit Haueritkrystallen in einem Pappkasten gelegen hatte, war mit einer schwarzen krystallinen Schicht überzogen, die nach allen angestellten Rkk. aus Schwefelsilber bestand. Durch Verss. wurde festgestellt, dafs die nämliche Rk. auch auf Kupferblech stattfindet, und zwar erfolgte die Sulfidbildung um so rascher, je reiner das Metall war; so schwärzte sich chemisch reines Silber durch ein aufgelegtes Haueritspaltstück schon in weniger als einer Stunde, Kupferblech nie später als zwischen dem zweiten u. dritten Tag. Die Bedeutung dieser Rk. bei gewöhnlicher Temperatur u. trockener Luft zwischen festen Körpern für die B. und Umbildung vieler Mineralspezies in der Natur liegt auf der Hand. (Centralblatt für Mineralogie etc. **1901**. 257—61. Rom.) Hazard.

J. Strüver, *Chemische Reaktion der natürlichen Eisensulfide und des gediegenen Schwefels auf Kupfer und Silber bei gewöhnlicher Temperatur.* So wie nach vorstehendem Referat der Hauerit wirkt auch der Pyrit, nur langsamer, rasch hingegen ruft der Markasit die Schwärzung hervor, und zwar gleichfalls nur bei Cu und Ag. Kobaltit und Arsenkies bewirkten keine Sulfidbildung. Äufserst schnell reagiert der Magnetkies auf Cu und Ag, so dafs im allgemeinen die an S reichen Verbb. sich am besten für die Rk. eignen. Bestätigt wird dies durch die energische Einw. des gediegenen S auf die genannten Metalle. Eine Bleiplatte blieb unter aufgelegtem S wochenlang glänzend. Mit As war eine entsprechende Rk. nicht zu erzielen. Dafs etwa H_2S die Schwärzung bewirken könnte, dürfte dadurch ausgeschlossen sein, dafs Bleiweifs keinerlei Dunkelung erfuhr, wenn die verschiedenen genannten Mineralien darauf gelegt wurden. Da die Verbb. zwischen S u. Fe in der Natur aufserordentlich verbreitet sind, dürfte dem Sulfidbildungsprozefs auf trockenem Wege eine viel gröfsere Bedeutung zukommen, als man nach der Beobachtung an dem seltenen Hauerit annehmen konnte. (Centralblatt für Mineralogie etc. **1901**. 401—4. Rom.) Hazard.

F. Zambonini, *Über ein merkwürdiges Mineral von Casal Brunori bei Rom.* In Höhlungen der Laven finden sich ziemlich selten grünlichgelbe, wollige, undurch-

sichtige, matte, leicht zerbrechliche Partien eines Minerals, welches u. Mikr. sich als aus oft zu zweien oder dreien verwachsenen Stäbchen bestehend erweist, im Kolben W. giebt, auf dem Platinblech erhitzt hellkastanienbraun wird, sich in k. und h. HCl nur unvollständig, besser in H_2SO_4 zersetzt und Fe nur als Ferrisalz enthält. Die Analyse ergab Zus. 1, woraus die Formel $RO \cdot R_2O_3 \cdot 3SiO_2 + 7H_2O$ folgt. Für den Vergleich kann nach Vf. nur der *Chlorophaëit* in Frage kommen, derselbe hat nach HEDDLE die Zus. 2 (Transact. of the Roy. Soc. Edinburgh **29**. 84) (2a. Material von SCUIR MOHR, 2b. von GIANTS CAUSEWAY). Obwohl hiernach der Chlorophaëit 6% R_2O_3 weniger und 4% MgO mehr, ferner auch beträchtlich viel CaO enthält, identifiziert Vf. das Mineral von Latium mit ersterem, da im Breislakit, an den man noch denken könnte, das Fe zum Teil als Ferrosalz zugegen u. eine deutliche basale Spaltbarkeit erkennbar ist, und diese beiden charakteristischen Eigenschaften dem Chlorophaëit fehlen.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	K_2O Na_2O	H_2O	Summe
1.	37,86	13,54	13,33	—	Sp.	6,27	—	2,65	26,12	99,77
2a.	36,00	22,80		2,46	0,50	9,50	2,52	Sp.	26,46	100,24
2b.	36,00	10,49	11,89	1,63	0,08	10,52	5,15	1,10	23,20	100,06.

(Centralblatt für Mineralogie etc. **1901**. 397—401. Rom.) HAZARD.

A. Vesterberg, *Chemische Studien über Dolomit und Magnesit.* Vf. behandelte das Gesteinspulver mit verd. Essigsäure (meist 1%) bei 0° u. suchte durch Vergleich des in Lsg. gegangenen mit dem wirklichen Gehalt die Dolomitfrage zu fördern. Aus den Ergebnissen sei Folgendes hervorgehoben: 1. Normaldolomit oder Dolomitspat verhält sich auch gegen Essigsäure wie ein wirkliches Doppelsalz, nicht wie ein Carbonatgemisch. — 2. Wenig wahrscheinlich, zum mindesten unerwiesen ist die Existenz anderer Doppelsalze zwischen Ca- und Mg-Carbonaten als im Verhältnis 1 : 1. — 3. Kein Vers. sprach für die Annahme, daſs isomorphe Gemische von Kalkspat mit Magnesit, resp. Normaldolomit existierten. — 4. Das Mg-Carbonat scheint in Gesteinen, Böden etc. vorzukommen, als: a. einfaches, normales, in SS. träge l. Salz (Magnesit), b. in SS. ll., vielleicht wasserhaltiges Salz, c. das in SS. träge l. Doppelsalz Dolomit. — 5. Andere Autoren scheinen Gemische von Magnesit- u. Ca-Carbonat vor sich gehabt zu haben, doch bleibt die Frage offen, ob es sich dabei um wirkliche Gesteine und nicht um zufällige Mineralabsätze gehandelt hat. — 6. In recenten Bildungen, wie in Kalkalgen des Geschlechtes Lithothamnium kommt das Mg bisweilen als einfaches, aber ll. Carbonat vor (ebenso vielleicht im periklasführenden Kalkstein vom Mte. Somma, in SCHMIDT's „eſsbarer Erde", in HAUSHOFER's Süſswasserdolomit). Die Frage, ob in recenten Carbonatbildungen (Riffsteinen) überhaupt wirklicher Dolomit enthalten ist, bleibt offen. — 7. Die dolomitischen Kalksteine, wenigstens die älteren, sind in der Regel Gemische aus Normaldolomit mit Calciumcarbonat. Auch in Mg-armen Kalksteinen ist Mg wahrscheinlich im allgemeinen als Dolomit vorhanden. — 8. Durch stark verd. Essigsäure gelingt es ohne Schwierigkeit, selbst aus Mg-armen Kalksteinen (wahrscheinlich bis zu 1—2% $MgCO_3$) fast reinen Normaldolomit zu isolieren. Die Trennung des Magnesits von Ca-Carbonat würde noch leichter sein, da ersterer in verd. SS. noch langsamer in Lsg. geht, als Normaldolomit. — Durch Erhitzungsverss. wurde festgestellt, daſs es auch durch Temperaturerhöhung vollkommen möglich sein dürfte, im Verein mit der Behandlung durch verd. Essigsäure die Form des Kalkgehaltes der Magnesite zu bestimmen. (Bull. of the Geol. Inst. of Upsala **5**. 97—131.) ETZOLD.

J. Grimmer, *Das Asbestvorkommen von Akilovci im Bezirke Sauskimost.* Die Gewinnungsstätte des Asbest liegt dicht bei Gavrilović. Das Mineral hüllt Rauchwackenblöcke ein und durchsetzt solche. Dieselben gehören dem obersten Perm an. Der Asbest ist lavendelblau, sehr fein und langfaserig, besitzt lebhaften Seidenglanz und einen hohen Grad von Spinnbarkeit. Sein Vorkommen ist ganz regellos. Ein Amphibolgestein ist in der Nähe nicht, Serpentin erst in 5 km Entfernung vorhanden. Tagesproduktion 200 kg. Zus. nach SCHNEIDER:

SiO_2	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	CO_2	Glühverl. (ohne CO_2)	Summe
54,10	15,76	7,33	12,60	1,44	5,40	0,45	0,09	2,81	99,98.

(Wiss. Mitt. aus Bosnien u. d. Herzegowina **6**. 887—89; Geolog. Centralblatt **1**. 386. Ref. HINTERLECHNER.) ETZOLD.

C. Klein, *Über den Brushit von der Insel Mona (zwischen Haiti und Portorico).* Das wachsgelbe Mineral findet sich in Höhlen der Guanolager. Strich weifs, D. 2,28. Nach FINKENER geht beim Erhitzen sauer reagierendes, von HCl und HF freies W. fort, und zwar bei 130—200° 25,17%, Zus. 1. Unter der Annahme, dafs Anhydrit als Verunreinigung zugegen ist und nach Berechnung auf 100 ist die Zus. 2. Dieselbe stimmt befriedigend für Brushit mit 5—5½ W. Vf. hält es für das wahrscheinlichste, dafs hier diverser Wassergehalt bei ein und demselben Mineral vorliegt, sollte das nicht der Fall sein, so müfste das Vorkommnis von Mona einen Namen erhalten, als welchen Vf. nach dem Finder *Stoffertit* vorschlägt. Formel $2CaO, H_2O, P_2O_5 + 5H_2O$.

	Glühverlust (bei ca. 600°)	CaO	P_2O_5	SO_3	Summe
1.	30,88	30,83	37,96	0,49	100,16
2.	31,09	30,69	38,22	—	100,00.

Von (monoklinen) Flächen war nur (010) und (011) deutlich erkennbar, die optischen Axen liegen senkrecht zum Klinopinakoid, auf demselben steht die erste positive Mittellinie senkrecht, und man beobachtet gekreuzte Dispersion. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **30**. 720—25.) ETZOLD.

B. Neumann u. **E. Wittich**, *Natürliches Kadmiumoxyd.* Galmei aus den Zinkerzlagern von Monte Poni, Sardinien, und zwar der Grube Genarutta bei Iglesias bestand aus einer weifsen, mürben Grundm. mit kleinen Flecken von Roteisenmulm. Die Analyse der Grundm. ergab in Prozenten: 31,30 SiO_2, 5,50 Fe_2O_3, 1,72 CaO, 1,06 MgO, 60,59 ZnO, 0,03 Glühverlust, in derselben wurde Kadmium auch nicht in Spuren gefunden. Auf dieser M. safs auf der einen Seite ein Überzug von schwarzbraunen, amorphen, warzigen, teils kleinen, stark glänzenden Krystallen, die aus chemisch reinem Kadmiumoxyd ohne jede Spur von Zink oder Eisen bestanden. Zwischen Krystallschicht und Grundm. war eine sehr dünne, citronengelbe, stark kadmiumhaltige Schicht. Die Krystalle waren Oktaëder, manche mit Würfel ∞0∞ kombiniert, Härte ca. 3, D. 6,15. Künstlich sublimiertes CdO lieferte nur Würfel ∞0∞, D. 7,28. WERTHER fand (J. pr. Chem. **55**. 118) in den Rissen einer bei der Kadmiumdestillation schadhaft gewordenen Muffel grofse braunschwarze, glänzende Krystalle von Kadmiumoxyd, die wie das natürliche, das Oktaëder neben ∞0∞; ∞0; 202 zeigten.

Bei der weitgehenden chemischen Ähnlichkeit zwischen Kadmium und Zink liegt die Annahme einer Dimorphie beider Oxyde sehr nahe, für ZnO noch eine reguläre, für CdO eine hexagonal-pyramidale Modifikation, wofür auch die Beobachtung TRAUBE's (Z. Krystall. **1897**. 525) spricht. (Chem.-Ztg. **25**. 561—62. 3/7.) WOY.

W. Meyerhoffer u. **F. G. Cottrell**, *Über ein saures Tripelsalz.* Bei Vers.

über die B. von Langbeinit, $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$, aus saurer Lsg. zum Beispiel beim Lösen von 30 g Leonit ($MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 4H_2O$) in 57 g 80% HNO_3 bei Zimmertemperatur wurde die B. eines sauren Salzes von der Zus. $KHMg(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$, *Hydrolangbeinitsulfatdihydrat*, beobachtet. Dieses bildet prismatische, doppelbrechende Krystalle, welche von W. unter Schönitbildung zers. werden. Das Existenzgebiet ist nicht näher abgegrenzt, dagegen ist festgestellt, dafs das Salz bei Zimmertemperatur wie auch bei 80° erhalten werden konnte. Die Lsg., die bei 25° durch Berührung von 30 g des Salzes mit 5 ccm Wasser entsteht hat die Zus.: $100H_2O$, $4,8MgSO_4$, $1,6K_2SO_4$, $3,2H_2SO_4$. (Im Original findet sich wohl irrtümlich die Angabe: $100H_2O$, $4,8MgSO_4$, $1,6MgSO_4$, $3,2MgSO_4$.) Der Bodenkörper ist $KHMg(SO_4)_2 + MgK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. (Z. anorg. Ch. **27**. 442—44. 10/7. [Mai.] Berlin-Wilmersdorf.)

Böttger.

Analytische Chemie.

H. J. Wheeler u. **B. L. Hartwell**, *Ein Apparat zur Fettbestimmung*. Der App. (Fig. 23) stellt eine wesentlich verbesserte Form des Knorr'schen App. dar. *A* ist ein Kolben von 50—60 ccm Inhalt mit glattem Hals. *B* ist ein Kautschukstück, welches mit einer Rinne *C* versehen ist. Letztere enthält Quecksilber, um die Verb. von *A* mit dem unteren Teil *F* des Extraktionsapp. herzustellen, und ist so eingerichtet, dafs das Quecksilber bis an den Hals des Kolbens reicht. Der Trichter *D* dient als Einflufs für den Ä. und das gelöste Fett; an der Seite besitzt er eine Einbuchtung, so dafs zwischen ihm und dem Hals von *A* der sich über dem Quecksilber sammelnde Ä. abfliefsen kann. Auf dem Trichter ruht das gläserne Extraktionsrohr *E*, dessen Boden durch aufsen mit Draht befestigtes fettfreies Filtrierpapier geschlossen ist. Die Enden des Drahtes ruhen auf dem Trichterrand, dem aufsteigenden Ätherdampf so Durchgang gewährend. In *D* befindet sich das zu extrahierende Material *K*, über diesem eine Schicht fettfreier Baumwolle *L*, um eine leichtere Verteilung des Äther zu bewirken. *M* stellt die Ätherschicht dar, welche sich während der Extraktion über *K* befindet, *F* die äufsere Wand des unteren Extraktorteiles. Der obere Teil dient dazu, den Ä. zu kondensieren, und mufs hinreichende Länge besitzen. Er ist in seinem unteren Teil *H* bei *G* durchbohrt, um den Ätherdampf hindurch zu lassen, und so gebogen, dafs der abtropfende, kondensierte Ä. auf die Mitte des Rohres geleitet wird. Die einzelnen App. lassen sich leicht zu gröfseren Batterien vereinigen und die Vff. geben eine nähere Beschreibung einer derartigen Anordnung, welche erlaubt, den Ä. nach beendeter Extraktion abzudestillieren, ohne den App. auseinander zu nehmen. Die App. werden angefertigt von Richards & Co., New-York. (Journ. Amer. Chem. Soc. **23**. 338—43. 20/6. [10/2.] Rhode Island College of Agriculture and Mechanic Arts.)

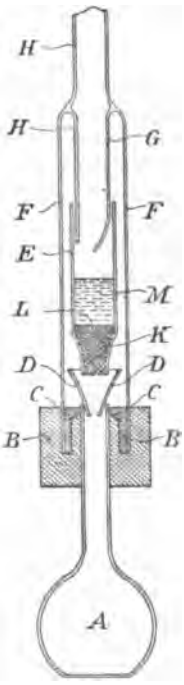


Fig. 23.

Fahrenhorst.

H. Puchner, *Bestimmung der Trockensubstanz in Bodenproben*. Auf Grund

ausgedehnter Verss. an Torf- und mineralischen Bodenproben gelangt Vf. zu folgenden Schlufsfolgerungen: Die Bestimmung der Trockensubstanz ist durch das gewöhnliche Erhitzen auf 105° nicht genau auszuführen. Es empfiehlt sich, die mit gut eingeschliffenem Deckel versehenen Trockengefäfse erst dann in einen Trockenschrank, der möglichst gleichmäfsig auf 105° erhalten werden kann, zu setzen, wenn er diese Temperatur angenommen hat, die Trocknung, um Anhäufung von Heizgasen hintanzuhalten, in einem möglichst gut ventilierten Raum vorzunehmen und die Trockengefäfse verschlossen im Exsikkator erkalten zu lassen und vor dem Wägen kurz zu lüften. (Landw. Vers.-Stat. **55**. 309—24. 30/6. Weihenstephan.) MACH.

Rudolf Woy, *Über die Bewertung des Stickstoffs in Knochenmehl.* Angesichts gewisser Bestrebungen, den Nichtleimstickstoff im Knochenmehl beim Kaufe nicht zu bezahlen, geht Vf. auf den Werdegang der Knochenmehlanalyse ein. Er spricht sich für eine einheitliche Bewertung des Stickstoffs im Knochenmehl aus, da die analytische Trennung der Stickstoffsubstanz in Leim und Nichtleim nur den Zweck hat, den Grad der Entleimtheit eines Knochenmehls festzustellen, um hieraus auf eine schnellere oder langsamere Wirksamkeit der Phosphorsäure schliefsen zu können. (Z. öffent. Ch. **7**. 217—19. 30/6. [22/6.] Vortrag gehalten auf der XIII. Hauptversammlung des Vereins Deutscher Grofshändler in Dünge- und Kraftfuttermitteln zu Berlin.) WOY.

Ladislaus v. Széll, *Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten.* Nach eingehender Erörterung der Notwendigkeit einer präzisen Bestimmung der wasserlöslichen Superphosphat-P_2O_5 und der Differenzen, die dabei zwischen den einzelnen Untersuchungsstellen infolge mangelnder Gleichmäfsigkeit u. verschiedenartig ausgeführter Extraktion der Substanz, des mangelhaften Filtrierens der Extraktionsfl. und besonders infolge der gewählten Methoden auftreten, berichtet Vf. über umfassende Unterss., die mit Sicherheit erkennen lassen, dafs die für Schiedsanalysen vorgeschriebene Molybdänmethode wohl bei reinen Lsgg. von phosphorsaurem Natrium richtige Zahlen, bei andere Salze enthaltenden Lsgg. aber durch SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3 und Spuren von MoO_3 verunreinigte Ndd. und daher höhere Zahlen liefert als die gebräuchliche Citratmethode, bei der wieder infolge einer geringen Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats in der Ammoniumnitratlsg. an sich etwas zu niedrige Werte gefunden wurden. Vf. modifizierte die Molybdänmethode (wiederholtes Eindampfen der Lsg. mit HCl und danach mit HNO_3 und zweifache Fällung des Molybdänniederschlags), sowie auch die Citratmethode (Verwendung von nur wenig mehr Citratlsg. als der anfänglich entstehende Nd. zur Lsg. braucht), und erhielt nun sehr befriedigende Übereinstimmung. Die modifizierte Molybdänmethode lieferte bei reinen Natriumphosphatlsgg. absolut dieselben Zahlen wie die übliche Methode.

Die Bestimmung der wasserlöslichen P_2O_5 würde danach zweckmäfsig in folgender Weise auszuführen sein: Man verrührt 20 g der durch ein 3 mm-Sieb geriebenen, gut gemischten Substanz im Mörser mit wenig W. zu einem dicken Brei, verdünnt, dekantiert und spült unter ständigem Verrühren vollständig in eine Literschüttelflasche, füllt beinahe zur Marke u. schüttelt oder rotiert wie üblich, versetzt 50 ccm des krystallklaren Filtrats mit so viel Citratlsg. (300 g Citronensäure und 1 l 24%ig. NH_3 zu 3 l aufgefüllt), dafs sich der entstehende Nd. löst, fügt noch $^1/_{10}$ der verbrauchten Menge hinzu u. versetzt unter Rühren auf einmal mit Magnesiamischung (25 ccm werden in den meisten Fällen genügen). Die weiteren Operationen sind in der üblichen Weise auszuführen. Nach Vf. ist es möglich, bei dieser Methode den bisher zu niedrig bemessenen Analysenspielraum von 0,4% P_2O_5 beizubehalten. (Landw. Vers.-Stat. **55**. 325—46. 30/6. Ung.-Altenburg. Agrik.-Chem. Vers.-Stat.) MACH.

R. Hartmann, *Volumetrische Bestimmung des Chromoxyds in Chromoxydbeizen.* Sie beruht auf der Oxydation des Chromoxydsalzes zu Chromat vermittelst Natriumsuperoxyds in alkal. Lsg. und nachheriger Titration mit Ferrosulfat und Permanganat. Etwa 1 g Chromacetat, für konzentriertere Beizen als 21° Bé. entsprechend weniger, wird mit 10—15 ccm W. verd., in eine Porzellanschale von 1 l Inhalt mit konz. NaOH tropfenweise bis zur Lsg. versetzt, in Wasserbadwärme so lange Na_2O_2 eingetragen, bis die Lsg. rein gelb ist, diese völlig eingedampft, mit 500 ccm W. aufgenommen, mit verd. Schwefelsäure übersättigt, 50 ccm $^1/_{10}$ n. Lsg. von MOHR'schem Salz einfliefsen gelassen, zu 1 l verd. und der Oxydulüberschufs mit $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$ zurücktitriert. Die grüne Farbe der Lsg. schlägt in schmutzig violett um. Durch Reduktion hergestellte Acetate auch Dichromat und Melasse, Stärke etc. werden durch Oxydation mit Salpetersäure oder Salzsäure und Chlorat, wie für die gravimetrische Bestimmung, von den reduzierenden Substanzen befreit und nach Überführung in Sulfate wie oben titriert. Im Acetat etwa vorhandene pyrolignöse Substanzen bewirken einen etwas gröfseren Aufwand an Permanganat. Diese für technische Zwecke belanglose Differenz beträgt 0,02—0,09 °/₀. (Chem.-Ztg. **25**. 564. 3/7.)
WOY.

J. Flath, *Bestimmung geringer Mengen Zink in Spateisenstein.* Die bisher sehr umständliche Bestimmung von wenig Zink (0,4—5,0 °/₀) neben viel Eisen und Mangan vereinfacht Vf. in folgender Weise: 3—5 g werden unter gelindem Erwärmen in Salzsäure gel., was in $^1/_4$ Stunde geschehen ist, mit ca. 150—200 ccm W. verd. und mit Ammoniak in geringem Überschufs versetzt. Der hierbei entstehende Nd. wird, ohne dafs derselbe abfiltriert wird, durch Zusatz von 15 ccm 96 °/₀ Essigsäure wieder aufgelöst und in diese Lsg. H_2S eingeleitet, wobei alles Zink, Blei, Kupfer, sowie 2—4 °/₀ Eisen ausgefällt werden. Dieses Gemisch von Sulfiden setzt sich sehr rasch ab und wird nach 5—10 Minuten unter möglichstem Abschlufs der Luft filtriert. Das milchige Filtrat ist völlig zinkfrei. Man löst den Nd. nach zweimaligem Auswaschen mit H_2S-W. in Königsw., dampft mit 10 ccm verd. Schwefelsäure 1 : 1 ein, verd. mit 100 ccm W., kocht auf, fällt das Kupfer mit 10—15 ccm Natriumthiosulfat 1 : 10, filtriert, kocht das Filtrat mit 5 ccm HNO_3 etwas ein, fällt das Eisen unter Zusatz von Bromw. doppelt durch NH_3 und titriert das Zink im Filtrat. (Chem.-Ztg. **25**. 564—65. 3/7.) WOY.

F. Strohmer, *Über die Refraktion wässeriger Kohlehydratlösungen.* STOLLE hat Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1901**. 479 eine Tabelle zur Gehaltsbestimmung wss. Rohrzuckerlsgg. durch Ermittelung des Brechungsexponenten veröffentlicht. Vf. hat eine derartige Tabelle schon 1883 mitgeteilt (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1884**. 256), welche vielfach Aufnahme gefunden hat. Auch die Unterss. OBERMAYER's (Stzgsber. Akad. Wiss. Wien **61**. 798) verdienen Erwähnung. Vf.'s Arbeitsweise dürfte der Praxis mehr angepafst sein, als die STOLLE'sche, der seine Brechungsexponenten auf gelbes Licht und $D_4^{17,5}$. bezieht. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1901**. 555. [4/6.] Wien.) WOY.

A. J. Swaving, *Über den Einflufs der Fütterung und der Witterung auf die Reichert-Meifsl'sche Zahl der holländischen Butter.* Vf. fafst die Resultate seiner Verss., deren Zahlenmaterial er giebt, dahin zusammen: 1. Der späte Weidegang erniedrigt, wesentlich infolge der dürftigen Fütterung, die REICHERT-MEISSL'sche Zahl, während die CRISMER'sche Zahl steigt. 2. Die frühzeitige Aufstallung erhält die REICHERT-MEISSL'sche Zahl auf einer beträchtlichen Höhe, die CRISMER'sche Zahl übersteigt die von CRISMER aufgestellte Grenze 57° nicht. 3. Der Fütterungswechsel macht sich fast sofort und sehr stark in der Zus. der Butter geltend, und zwar durch starke Erniedrigung der REICHERT-MEISSL'schen Zahl, Steigerung der Refraktometerzahl, der CRISMER'schen Zahl u. s. w. Es ist anzunehmen, dafs der späte Weidegang

keine besondere Erniedrigung der REICHERT-MEISSL'schen Zahl verursachen wird, wenn dem dürftigen Weidefutter Kraftfuttermittel beigegeben wird. (Z. Unters. Nahr.-Genußm. 4. 577—85. 1/7. Reichslandwirtschaftliche Versuchsstation Goes [Niederlande].) WOY.

Karl Dieterich, *Zur Wertbestimmung des Gummi arabicum.* Die Arbeit von O. FROMM (Z. anal. Ch. 40. 143; C. 1901. I. 1248) veranlaßt den Vf. zu einem Hinweis auf seine Veröffentlichungen in den Helfenberger Annalen 1896 u. 1897, sowie Ber. Dtsch. pharm. Ges. 8. 87; C. 98. I. 1061. Daselbst sind alle die Momente, welche für die Beurteilung von Gummi arabicum bisher in Frage kommen, berücksichtigt. Es ist daher die von FROMM empfohlene Säurezahlbestimmung für Gummi nicht als neu zu bezeichnen. (Z. anal. Ch. 40. 408—10. Juni. Helfenberg.) WOY.

A. Zega, *Zur Untersuchung von Mehl.* Vf. prüft Mehl auf Verdorbenheit durch Schimmelpilze mit fuchsinschwefliger S. In eine Lsg. von 3 ccm einer konz. alkoh. Fuchsinlsg. mit W. zu 200 ccm wird SO_2 bis zur völligen Entfärbung eingeleitet u. so verd., daß 1 ccm 0,8 ccm $^1/_{10}$ n. Alkali verbraucht. 1 g Mehl wird in einem Reagensrohr mit 10 ccm W. durchgeschüttelt, 1 ccm des Reagens zugegeben, 2—3-mal geschwenkt. Nur die in den ersten 2—3 Minuten nach dem Vermischen eintretenden Färbungen sind maßgebend. Reines unverdorbenes Weißmehl bleibt farblos, während verdorbenes, je nach dem Grad der Verdorbenheit, sofort eine stärkere oder schwächere Rotfärbung annimmt. Das zur Bereitung von Schwarzbrot gebräuchliche Mehl zeigte bei allen Proben einen wenn auch oft schwachen, doch deutlichen roten Ton, dessen Intensität bei sonst gesundem Mehl wesentlich vom Kleiegehalte abhing. Bei kleiereicherem Mehle setzt man daher so viel Reagens zu (1,5 oder 2 ccm), daß ein unverdorbenes Mehl der zu prüfenden Art nach dem Umschwenken weiß bleibt. Stellt sich dann eine Rotfärbung rasch ein, so ist das Mehl verdorben oder minderwertig, reicher an Kleie. (Chem.-Ztg. 25. 540—41. 26/6. Kgl. serbisches Staatslaboratorium zu Belgrad.) WOY.

E. Merck, *Wasserstoffsuperoxyd zu Magenausspülungen bei Blausäurevergiftungen.* Im Aufsatz von HERTING (S. 237) ist die Angabe, daß als Cyanantidot bei einer Blausäurevergiftung eine 30%ige Lsg. von Wasserstoffsuperoxyd zur Magenausspülung verwendet werden soll, insofern falsch, als das H_2O_2 ebenfalls nur nach entsprechender Verdünnung, etwa in 2—3%iger Lsg., zur Anwendung kommen darf. Auf der beigefügten Gebrauchsanweisung kommt die Notwendigkeit der Verdünnung auch klar zum Ausdruck. (Z. f. angew. Ch. 14. 675.) WOY.

Technische Chemie.

F. Foerster, *Über den Einfluß von Anodenkohlen auf die Vorgänge bei der Alkalichloridelektrolyse.* Vf. berichtet über die im Dresdener elektrochemischen Laboratorium von L. SPRÖSSER ausgeführten Verss., die Brauchbarkeit von Anodenkohlen für die Alkalichloridelektrolyse durch Analyse festzustellen. Es zeigte sich, daß der chemische Angriff, den Anodenkohlen bei der Alkalielektrolyse erleiden, ein Oxydationsprozeß ist, der bei künstlichem Graphit am geringsten war. Daneben beobachtet man stets einen starken mechanischen Zerfall der Kohlen durch Abfall unveränderter Kohleteilchen, der aber nicht unmittelbar von der sprengenden Wirkung der an den Kohlen sich entwickelnden Gase herrührt, da eine als Kathode benutzte, also Wasserstoff entwickelnde Kohle nicht zerstört wird. Der chemische Angriff ist vielmehr das Primäre. Das wesentlichste Oxydationsprod. ist CO_2, daneben bilden sich humusartige und harzige Stoffe, welche nach der Kathode wandern und diese

mit einem schwarzen Überzug überziehen. Die Stärke der Oxydation hängt von der Porosität der Kohle ab, jedoch nicht nur vom Porenvolum im ganzen genommen, sondern auch von der Form der Poren, ob dieselben z. B. nach aufsen kommunizieren.

Während in der Litteratur allgemein die Ansicht verbreitet ist, dafs niedrigere Stromdichte an Kohlenanoden für deren Bestand bei der Alkaloidschloridelektrolyse wichtig sei, ist durch den Vers. in Übereinstimmung mit der Theorie gerade das Gegenteil überzeugend nachgewiesen worden. Ferner spricht Vf. über die auf seine Veranlassung von G. ADOLPH (Z. f. Elektochemie 7. 581; C. 1901. I. 1258) zur experimentellen Aufklärung des Glockenverfahrens angeführten Verss. (Z. f. angew. Ch. 14. 647—52. 25/6. [31/5.*] Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Dresden.) WOY.

O. Sandmann, *Die Carbidindustrie u. ihre Beziehungen zur technischen Chemie.* Die Entw. der Carbidindustrie wird davon abhängen, ob sich für das Carbid aufser zu Beleuchtungszwecken eine technische Verwendung in gröfserem Umfange wird finden lassen. Als technisch wertvoll hat sich bisher nur die Verwertung des Carbids zur Gewinnung von Cyaniden und von Rufs erwiesen. Ebenso wünschenswert wie schwierig ist die Lsg. des Problems, eine die Petroleumlampe ersetzende Tischlampe zu konstruieren. (Z. f. angew. Ch. 14. 673—75. 2/7. [Febr.].) WOY.

Karl Zulkowski, *Zur Erhärtungstheorie der hydraulischen Bindemittel.* (Fortsetzung von S. 243.) Das Dicalciumaluminat, $Al_2O_3 \cdot 2CaO$. 1 Mol. Thonerdehydrat wurde mit 2 Mol. Ätzkalk in Breiform zusammengemischt, der Brei bis zur Bildsamkeit entwässert und aus dieser M. ein Kegel geformt. Es gelang nur zweimal im SEGER-Ofen eine vollkommen gesinterte, porzellanartige M. zu erhalten. Dieselbe zeigte keine Neigung, beim Abkühlen zu zerfallen. Aus den gefundenen Maximalmengen des Hydratwassers ergiebt sich, dafs die Wasseraufnahme des Dicalciumaluminats nach der Gleichung:

$$Al_2O_3 \cdot 2CaO + 4H_2O = \underset{\text{Thonerdedihydrat.}}{Al_2O(OH)_4} + 2Ca(OH)_2$$

stattfindet und dabei der ganze Kalk und die Thonerde hydratisiert werden. In dieser Beziehung besteht also, entgegen der früheren (Chem. Ind. 12. 184) Annahme des Vf.'s, keine Analogie zwischen Kieselsäure und Thonerde. Der Grund der so bedeutenden Erhärtung beruht auf dem Quellungsvermögen der verschiedenen Thonerdehydrate; die gänzliche Abspaltung des Kalkes erklärt sich aus dem schwächeren Säurecharakter der Thonerde. Eine Schmelzung des Dicalciumaluminats unter Zugabe von Borsäure bestätigte die früher gefundenen Zahlen, dafs $Al_2O_3 \cdot 2CaO$ für die Hydratisierung $4H_2O$ beansprucht. — Das Monocalciumaluminat, $Al_2O_3 \cdot CaO$, wurde durch achtstündiges Brennen einer Mischung von Thonerdehyderat und Kalkcarbonat in dem molekularen Verhältnis 1 : 1 als eine wie geschm. Feldspat aussehende M. erhalten. Es erwies sich als ein Hydraulit; der Hydratisierungsprozefs vollzieht sich gemäfs der Gleichung:

$$Al_2O_2{<}^{O}_{O}{>}Ca + 2H_2O = \underset{\text{Thonerdemonohydrat.}}{Al_2O_2(OH)_2} + Ca(OH)_2$$

Die grofse Härte, die dieser Hydraulit im W. erlangt, erklärt sich zum Teil durch die kleine Menge des abgespaltenen Kalkhydrats, und zum Teil durch das gröfsere Quellungsvermögen des Thonerdemonohydrats. Bei der Erzeugung des Portlandcements wird infolge des überschüssigen Kalks immer das Dicalciumaluminat entstehen und daher beim Hydratisieren viel Kalk absondern. — Das Di-

bariumaluminat, $Al_2O_3 \cdot 2BaO$. B. Eine Mischung von 1 Mol. Thonerdehydrat u. 2 Mol. Bariumcarbonat wurden im SEGER-Ofen 12 Stdn. bei voller Hitze gebrannt. Das erhaltene Pulver löschte sich mit W. wie Kalk, gab bei weiterem Zusatz von W. einen schwer zu formenden Teig. Die Hydratisierung erfolgt gemäfs der Gleichung:

$$Al_2O_3 \cdot 2BaO + 4H_2O = Al_2O(OH)_4 + 2Ba(OH)_2.$$

Dieses Aluminat verhält sich demnach beim Hydratisieren ganz analog wie das entsprechende Dicalciumaluminat. — Ein Kaolincement mit seinen Bestandteilen $2(SiO_2 \cdot 2CaO)$ und $(Al_2O_3 \cdot 2CaO)$. Ein aus 100 Gewichtsteilen Zettlitzer Kaolin und 126 Gew.-Tln. Kalk bereiteter Cement der Zus. $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 6CaO$ bestätigte die für seine einzelnen Bestandteile gefundenen Hydratisierungszahlen. Vf. ist der Ansicht, dafs nach diesen Verss. es kaum auf Schwierigkeiten stofsen könne, weifse Portlandcemente darzustellen. — Ein Kaolincement mit den Bestandteilen $2(SiO_2 \cdot 2BaO)$ u. $Al_2O_3 \cdot 2BaO$. Eine aus 55 Gewichtsteilen Zettlitzer Kaolin mit 237 Gew.-Tln. $BaCO_3$ bereitete M. nahm statt der erwarteten 8 Mol. H_2O, deren 10 auf. Danach geht also die Hydratisierung der 2 Mol. Dibariummetasilikate noch weiter, d. h. bis zur gänzlichen Spaltung unter B. von $2SiO(OH)_2$ u. $4Ba(OH)_2$. Es kann also der Hydratisierungsprozefs oder der Abbau jener basischen Silikate, deren Basen wasserlöslich sind, unter günstigen Umständen vollständig stattfinden. (Chem. Ind. **24**. 369—74.) ROTH.

Christian Göttig, *Über Fortschritte auf dem Gebiete der Reduktionsversilberung.* Zur Vermeidung einer Veränderung des Chlorsilbers in seiner Lsg. durch Alkalisalze setzt Vf. Eisenchlorid und Kupferchlorid zu, verwendet auch statt der Alkalisalze gewisse Chloride der Erdalkalimetalle oder Metalle der Magnesium-, bezw. Aluminiumgruppe. Die erst angegebene Verbesserung ist durch DRP. 118922 geschützt. (Z. f. angew. Ch. **14**. 672—73. 2/7.) WOY.

S. Stanko, *Über die quantitative Bestimmung der Alkalität und Acidität in den Zuckerfabrikationsprodukten.* Die Alkalitätseinheit ist bisher eine 1%ige Lsg. von CaO und die Aciditätseinheit eine 1%ige Lsg. von H_2SO_4 oder HCl. Vf. will für diese durchaus willkürlich gewählten Werte eine rationelle Bezeichnung einführen, nämlich wie in der Mafsanalyse als quantitative Einheit ein Atom Wasserstoff oder 1 g H. Jeder verbrauchte Kubikzentimeter n. S. würde alsdann als 1° Alkalität, jeder Kubikzentimeter n. Lauge als 1° Acidität zu bezeichnen sein, mit der Bedingung, dafs man von 100 ccm des zu untersuchenden Prod. ausgeht. (Westnik saccharnoi promyschlennosti **1901**. 582 durch Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1901**. 552—54.) WOY.

Berthold Heinze, *Einiges über die Krankheiten und Fehler beim Weine unter besonderer Berücksichtigung der Infektionskrankheiten desselben.* Die Arbeit behandelt die folgenden Krankheiten und Fehler des Weines: Essigstich, Mausgeschmack oder Mäuseln, den Milchsäurestich, die Mannitkrankheit, das Umschlagen oder Brechen (Trübwerden, Trübbleiben, Weich-, Zäh-, Schleimig-, Lang-, Fett-, Schwer-, Öligwerden, sowie das Laugig-, Laubfarbig- oder Braunfarbigwerden des Weines), das Bitterwerden, den Schimmelgeschmack, den Böcksergeschmack (das Böcksern), die Schwefelsäurefirne und das Schwarzwerden des Weines. — Wenn auch die bisherigen Unterss. im allgemeinen noch keine bestimmten Schlüsse über die Einw. der kranken Weine auf den menschlichen Organismus gestatten, so dürfte doch die Organismenflora in kranken Weinen einer gewissen Bedeutung für den Menschenorganismus nicht entbehren, weil durch die mannigfach vorhandenen verschiedenen Keime, bezw. durch deren Stoffwechselprodd. zweifellos Störungen im Organismus hervorgerufen werden können.

Die Krankheiten und Fehler des Weines sind vielfach nur sehr schwer wieder zu beseitigen; die gesundgemachten Weine sind den dauernd gesundgebliebenen keineswegs gleich zu achten und gleichwertig. Wegen der Schwierigkeit, gesunde Weine durch Reinkultur von Bakterien spezifisch krank zu machen, sind unsere Kenntnisse über die Weinkrankheiten in mancher Hinsicht noch sehr gering und lückenhaft. (Hygien. Rdsch. **11.** 321—44. 377—95. Halle. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

P. D. Zacharias. *Über die Theorie des Färbevorgangs.* Allen Färbeverfahren gemeinsam ist, dafs die Faser zunächst in genäfstem u. daher gequollenem Zustande in das Färbebad gethan wird, wobei sie von dem gel. Farbstoff in sich aufnimmt, und dafs dann in demselben oder einem anderen Bade durch ein besonderes Verf. (z. B. Kochen oder Zusatz anderer Stoffe) die Farbe befestigt wird. Es vollzieht sich also die Färbung in zwei Stadien: I. Absorption, II. Fixation.

I. Absorption. Bei der Absorption wirkt die Faser nicht chemisch auf den Farbstoff ein, dieselbe erfolgt rein nach den physikalischen Gesetzen der Diffusion, und zwar, da die Faserstoffe als kolloidale Körper angesprochen werden müssen, in derselben Weise wie bei amorpher Kohle, koaguliertem Albumin, kolloidalen Metalloxyden etc. Zwischen der Konzentration c_1 im kolloidalen Mittel u. derjenigen der Lsg. c gilt die Gleichung:

$$\frac{c}{c_1^{\,v}} = \alpha,$$

wo α eine konstante Zahl, v ein konstanter Koeffizient ist, der $= 1$, >1 oder <1 sein kann. Der Vorgang ist der Teilung eines Körpers zwischen zwei sich nicht mischenden Lösungsmitteln vergleichbar, aber nicht damit identisch. Es würde zu Widersprüchen führen, wenn man annehmen wollte, dafs die absorbierte Substanz im Absorptionsmittel gelöst sei. Die Molekulargröfse des absorbierten Körpers bleibt unverändert, was bekanntlich bei Lsg. eines Körpers in verschiedenen Lösungsmitteln nicht immer der Fall ist. Damit die Konzentration im Kolloid gröfser werde, mufs die Konzentration im Bade um viel mehr wachsen. Bei der Absorption z. B. von Tannin durch Baumwolle fand GEORGIEVICS die Gleichgewichtsgleichung:

$$\frac{\sqrt{c}}{c_1} = 0{,}11,$$

d. h. die Konzentration im Bade mufs um das Vierfache wachsen, damit die Konzentration in der Baumwolle verdoppelt werde. (Schlufs folgt.) (Färberzeitung **12.** 149—53.) MUHLERT.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12 l. Nr. 122267 vom 9/9. 1900. [13/7. 1901].

L. Kefsler, Clermont-Ferrand (Frankreich), *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung hochkonzentrierter Schwefelsäure.* Die vorkonzentrierte S. wird zwecks Hochkonzentration durch eine flache Schale, bezw. Wanne geleitet, deren zweckmäfsig aus Gufseisenplatten bestehende Decke durch darüber geleitete Feuergase erhitzt wird, so dafs der letzte Konzentrationsgrad mittels strahlender Wärme erzielt wird.

Kl. 12 k. Nr. 122144 vom 29/9. 1900. [17/7. 1901].

Eduard R. Besemfelder, Charlottenburg, *Verfahren zur Überführung ammoniak-*

haltiger Gasgemenge in Cyanverbindungen. Um die Ausbeute bei der Erzeugung von Cyanverbb. durch Zersetzung ammoniakhaltiger Gasgemenge in der Glühhitze (vgl. Patentschr. 120264; C. **1901.** I. 1125) zu steigern, wird der im Cyanerzeuger bei (z. B. wegen Sinkens der Temperatur etc. erfolgender) Aufserbetriebstellung desselben verbleibende Rest ammoniakhaltiger Gase, welcher beim Wiederanheizen des Cyanerzeugers durch Warmblasen, durch Einführung heifser Verbrennungsgase etc. verloren gehen würde, durch von Cyanverbb. im Absorber befreites Reaktionsgas verdrängt, und zwar in einen weiteren, im Gange befindlichen Erzeuger, während nach erfolgter Anheizung des zuerstgenannten Erzeugers auf Weifsglut die etwa in demselben enthaltenen Verbrennungsgase, bezw. atmosphärischer Luft ebenfalls, bevor wieder ammoniakhaltiges Gas in denselben zwecks Cyanerzeugung eingeleitet wird, durch von Cyan befreites Reaktionsgas in den Schornstein verdrängt werden.

Kl. 12o. Nr. 122286 vom 6/12. 99. [17/7. 1901].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von freie Hydroxylgruppen enthaltenden Thioharnstoffen der Naphtalinreihe.* Man kann an Stelle von Thiophosgen (Patent 116201; C. **1901.** I. 70) *Schwefelkohlenstoff*, zweckmäfsig unter Zusatz einer geringen Menge Schwefel auf solche *Amidonaphtole* und deren Derivate, bei welchen sich Hydroxyl- und Amidogruppe weder in Ortho-, noch in Peristellung zu einander befinden, zwecks Gewinnung von *Thioharnstoffen* einwirken lassen. Vorteilhaft verwendet man alkoh.-alkal. Lsgg. der genannten Körper. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darstellung von *Thiocarbonyldioxydinaphtylamindisulfosäure* aus β-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure u. von *Thiocarbonyldioxydinaphtylamin* aus β_1-Amido-β_4-naphtol; die Prodd. haben die schon in Patentschrift 116201 angegebenen Eigenschaften.

Kl. 12o. Nr. 122466 vom 10/1. 99. [17/7. 1901].
(Zus.-Pat. zu 73089 vom 25/4. 93.;
früheres Zus.-Pat. 75120; vgl. Ber. Dtsch chem. Ges. **27.** R. 768.)

Haarmann & Reimer, Holzminden, *Verfahren zur Darstellung von Jonon.* Wenn man die schwach alkal. reagierende Lsg. von labilen *citralhydrosulfonsauren Alkalisalzen* mit Aceton versetzt und das Gemisch 4—8 Stunden erhitzt, so entstehen pseudojononhydrosulfonsaure Alkalisalze. Aus diesen wird das *Pseudojonon* durch überschüssiges Alkalihydrat in Freiheit gesetzt und kann entweder durch Abheben im Scheidetrichter oder Extraktion der schnell abgekühlten Fl. mit einem Lösungsmittel (Ä., Lg.) oder durch Dest. der mit einer S. annähernd neutralisierten Fl. im Dampfstrom gewonnen werden.

Kl. 12o. Nr. 122473 vom 8/8. 1900. [15/7. 1901].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung der Acetylphenylglycin-o-carbonsäure.* Bei der Behandlung der *Phenylglycincarbonsäure* mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid entstehen braune, amorphe Substanzen, aus denen bisher keine Acetylverb. abgeschieden werden konnte. Es gelingt nun, die *Acetylphenylglycin-o-carbonsäure* in quantitativer Ausbeute zu erhalten, wenn man die Phenylglycincarbonsäure in neutraler wss. Lsg. oder in Lösung bei Ggw. von Natriumacetat oder noch zweckmäfsiger von überschüssigem Alkali mit Essigsäureanhydrid behandelt.

Kl. 12q. Nr. 122476 vom 21/8. 1900. [16/7. 1901].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung alkalilöslicher Kondensationsprodukte aus α_1-α_4-Dinitronaphtalin.* Erhitzt man α_1-α_4-Dinitronaphtalin mit einem Phenolalkalisalz, z. B. Kresol-, bezw. β-Naphtolnatrium in konz. wss. Lsg., so erhält man alkalilösliche Kondensationsprodukte; so entsteht z. B. aus α_1-α_4-Dinitronaphtalin beim Erhitzen mit Kresolen und Natronlauge ein

braunschwarzer Körper, der sich zum Unterschied von dem mit Traubenzucker und Natronlauge nach dem Verfahren des Patentes 79208 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. R. 443) erhaltenen, in Natronlauge unl. Prod. leicht in Natronlauge löst. Ebenso wie die Kresole verhalten sich auch andere Phenole, wie Phenol, Resorcin, β-Naphtol etc. Eine der Patentschrift angehängte Tabelle giebt das Verhalten der neuen Kondensationsprodd., welche insbesondere zur Darst. von Schwefelfarbstoffen dienen sollen, gegen Lösungsmittel an.

Kl. 12q. Nr. 122568 vom 20/7. 1900. [15/7. 1901].

Schimmel & Co., Leipzig, *Verfahren zur Herstellung von Methylanthranilsäuremethylester.* Methylanthranilsäuremethylester wird durch Einw. von Mineralsäuren auf ein Gemisch von Methylanthranilsäure, $NH \cdot CH_3 : COOH = 1:2$, (Fortmann, J. pr. Chem. [N. F.] 55. 123) und Methylalkohol, und zwar entweder durch Kochen einer Lsg. von Methylanthranilsäure in Methylalkohol mit konz. Schwefelsäure oder konz. Salzsäure, oder durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Methylanthranilsäure in Methylalkohol gewonnen. Die Darst. kann aber auch durch Einw. von Halogenmethyl auf methylanthranilsaure Salze geschehen. Bei dieser Methode ist es nicht erforderlich, daſs die Methylanthranilsäure vorher dargestellt ist, vielmehr kann man von der Anthranilsäure ausgehen, indem man anthranilsaures Alkali in A. mit der zum Ersatze eines Wasserstoffatoms in der Aminogruppe u. des Wasserstoffatoms in der Carboxylgruppe erforderlichen Menge Halogenmethyl erhitzt. Aus der Anthranilsäure bildet sich bei dem Prozeſs Methylanthranilsäure, während eine zweite Methylgruppe die Stelle des Wasserstoffatoms in der Carboxylgruppe einnimmt. Ebenso kann der Methylanthranilsäuremethylester auch durch Einw. von Halogenmethyl auf Anthranilsäuremethylester gewonnen werden. Durch fraktionierte Dest. im Vakuum wird er weiter gereinigt. Kp_{15}. 130—131°. D^{15}. 1,120. Die Lsg. besitzt blaue Fluorescenz. Im *Mandarinenöl* ist der Methylanthranilsäuremethylester neben *Limonen* u. *Citral* fertig gebildet vorhanden und erteilt diesem den charakteristischen Geruch; er soll zur Herst. künstlichen Mandarinenöls, sowie zu Parfümeriezwecken überhaupt dienen.

Kl. 12q. Nr. 122569 vom 23/8. 1900. [17/7. 1901].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a./Rh., *Verfahren zur Darstellung von Rhodansubstitutionsprodukten von o-p-Dinitrooxydiphenylaminen.* In dem durch Einw. von Rhodansalzen auf in Aceton oder A. gelösten *Dinitro-m-dichlorbenzol* erhältlichen *m-Dinitrodirhodanbenzol*, $C_6H_2(SCN)_2^{1,3} \cdot (NO_2)_2^{4,6}$, ist der eine der beiden Rhodanreste leicht durch einen Amidophenolrest ersetzbar, wenn man eine alkoh. Mischung von 1 Mol. dieses Dinitrodirhodanbenzols und 1 Mol. eines *Amidophenols* (o- oder p-Amidophenol, p-Amidophenol-o-sulfosäure oder p-Amidosalicylsäure), bei Ggw. eines säurebindenden Mittels, wie z. B. Natriumacetat auf 50—70° erhitzt. Man erhält eine Reihe von Körpern der allgemeinen Formel $C_6H_2 \cdot (SCN)^1 (NO_2)_2^{4,6} \cdot X^3$, worin X einen Amidophenolrest bedeutet, die somit als *Dinitrorhodanoxydiphenylamin* zu bezeichnen sind, und mit Rücksicht darauf, daſs sie bereits Schwefel im Molekül gebunden enthalten, zur Darst. von Farbstoffen, insbesondere Schwefelfarbstoffen (Patentschriften 122605 u. 122606, vergl. unten), geeignet sind. Das bisher nicht beschriebene m-Dinitrodirhodanbenzol ist unl. in W., swl. in der Kälte in Bzl. und A., ll. in h. Eg. und h. Aceton und etwas l. in sd. A. Es krystallisiert aus der h. alkoh. Lsg. beim Erkalten in blaſsgelben Blättchen, welche bei 185° unter Zers. schm. Das daraus mit p-Amidophenol dargestellte *o-p-Dinitro-m-rhodan-p'-oxydiphenylamin* bildet rote, derbe Krystalle (aus h. A.), F. 227—228°, wl. in A., sll. in Aceton und h. Eg. Das mit p-Amidophenol-o-sulfosäure erhältliche Kondensationsprod. verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schm., ll. in W. und aus der wss. Lsg. leicht aussalzbar; das Natronsalz bildet rotbraune Nädelchen. Das mit p-Amidosalicylsäure erhältliche Prod. ist ein gelbbraunes Pulver, verkohlt ebenfalls, wl. in organ. Lösungsmitteln; l. in Alkalien mit rotbrauner Farbe. Das mit o-Amido-

phenol erhältliche Prod. bildet ein rotes Pulver, F. 255°, ll. in Aceton und h. Eg.; wl. in A.

Kl. 12q. Nr. 122687 vom 30/3. 99. [16/7. 1901].

Chemische Fabrik von Heyden, Aktien-Gesellschaft, Radebeul b. Dresden, *Neuerung in dem Verfahren zur Herstellung von Phenylglycin-o-carbonsäureestern.* Die B. von Diestern bei der gewöhnlichen Darst. der für die Indigosynthese wertvollen sauren Ester der Phenylglycin-o-carbonsäure durch Behandeln der Phenylglycin-o-carbonsäure mit Alkoholen und Mineralsäuren wird vermieden, wenn man zur B. der Ester entweder Anthranilsäure mit Chloressigsäureestern oder Anthranilsäureester mit Chloressigsäure behandelt. In ersterem Falle verläuft die Rk. nach folgender Gleichung:

$$HOCOC_6H_4NH_2 + ClCH_2COOC_2H_5 = HOCOC_6H_4NHCH_2COOC_2H_5 + HCl.$$

Der Äthylester bildet, aus A. umkrystallisiert, Nadeln, F. 145—150° (unkorr.). Man führt die Rk. aus, indem man entweder 1—2 Mol. Anthranilsäure mit 1 Mol. Chloressigsäureester am besten unter Zusatz von wenig A., auf dem Wasserbade erhitzt, oder indem man 1 Mol. Anthranilsäure mit 1 Mol. Chloressigsäureester und 1 Mol. Natriumacetat oder Soda oder anderen Neutralisationsmitteln zusammen erwärmt. Auch die bisher unbekannte Reihe der Monoester von der Formel z. B. $C_2H_5 \cdot OCOC_6H_4NHCH_2COOH$ eignet sich als Ausgangsprod. für Indigo. Dieselben werden erhalten durch Einw. von Anthranilsäureestern auf Chloressigsäure, indem man entweder 1—2 Mol. Anthranilsäureester mit 1 Mol. Chloressigsäure oder gleiche Mol. Anthranilsäureester und Chloressigsäure mit essigsaurem Natrium oder Soda oder anderen Neutralisationsmitteln zusammen erwärmt. Der Äthylester bildet Nadeln, F. 167° (unkorr.).

Kl. 22a. Nr. 122605 vom 23/8. 1900. [16/7. 1901].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a./Rh., *Verfahren zur Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen aus Rhodanderivaten der Dinitrooxydiphenylamine.* Die gemäfs der Patentschrift 122569 (vergl. oben) erhältlichen Rhodanderivate des o-p-Dinitro-p′-oxydiphenylamins, seiner Sulfo- und Carbonsäuren liefern in der Schwefelschwefelalkalischmelze Farbstoffe, welche ungebeizte Baumwolle in grünlichgrauschwarzen Tönen anfärben. Diese Färbungen ändern jedoch schon beim Liegen an der Luft, rascher noch beim Dämpfen in Ggw. von Sauerstoff oder beim Behandeln mit alkal. Oxydationsmitteln, wie z. B. Natriumsuperoxyd, ihre Nüance und verwandeln sich in lebhafte indigblaue Töne, welche den höchsten Anforderungen in Bezug auf Waschechtheit, Beständigkeit gegen Alkalien und SS. etc. genügen. Besonders wertvolle Farbstoffe wurden bisher erhalten bei Verwendung der Kondensationsprodd. aus 1 Mol. Dinitrodirhodanbenzol u. 1 Mol. p-Amidophenol, p-Amidophenol-o-sulfosäure und p-Amidosalicylsäure.

Kl. 22a. Nr. 122606 vom 9/10. 1900. [12/7. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 122605 vom 23/8. 1900; vergl. vorstehend.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a./Rh., *Verfahren zur Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen aus Derivaten der Dinitrooxydiphenylamine.* An Stelle der gemäfs dem Verf. des Hauptpatents zu verwendenden Rhodanderivate der Dinitrooxydiphenylamine sollen hier die entsprechenden *Thiophenole* oder *Xanthogensäurederivate der m-Dinitrooxydiphenylamine* oder die *m-Dinitrochloroxydiphenylamine* selbst der Schwefelschwefelalkalischmelze zwecks Darst. von substantiven Farbstoffen von wesentlich den gleichen Eigenschaften wie die des Hauptpatents unterworfen werden. Die Thiophenole u. die Xanthogensäurederivate unterscheiden sich von den Rhodanderivaten des Patents 122569 (vergl. oben) dadurch, dafs an Stelle der SCN-Gruppe die Gruppe SH, bezw. $S \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$ enthalten. Bei ihrer Darst. geht man zweckmäfsig von den Dinitrochloroxydiphenylaminen aus, welche man durch Einw. äquimolekularer Mengen von o- oder p-Amidophenol und Dinitro-

m-dichlorbenzol erhält, und welche folgende Zus. haben: $C_6H_2(NO_2)_2^{1.5}\cdot Cl^3\cdot X^4$, worin X den p- oder o-Amidophenolrest bedeutet. Läfst man auf diese Prodd., zweckmäfsig in alkoh. Lsg., bezw. Suspension, eine alkoh. Lsg. von Kaliumsulfhydrat oder eine solche von xanthogensauren Salzen einwirken, so wird das zweite Chloratom durch die —SH-Gruppe, bezw. —S—CS—OC_2H_5-Gruppe ersetzt, u. es werden so die oben erwähnten, bisher nicht bekannten Thiophenol-, bezw. Xanthogensäurederivate erhalten. Die Thiophenole können auch in der Weise dargestellt werden, dafs man die in der Patentschrift 122 569 beschriebenen Dinitrorhodanoxydiphenylamine in alkoh. Lsg. mit Kaliumsulfhydrat behandelt, wobei der Rhodanrest durch den Thiophenolrest ersetzt wird.

Sofern es sich um die Darst. dieser Farbstoffe aus der oben besprochenen Sulfhydrylverb. handelt, läfst sich deren Darst. und Verschmelzung mit Schwefelalkali zu einer einzigen Operation vereinigen in der Weise, dafs man die erwähnten Dinitrochloroxydiphenylamine zur Farbstoffschmelze benutzt. Das aus 1 Mol. *sym. Dinitro-m-dichlorbenzol* und 1 Mol. *p-Amidophenol* erhältliche *m-Dinitrochlor-p'-oxydiphenylamin*, bildet rote Krystalle, unl. in W., aus A., in dem es wl. ist, in kurzen, roten Prismen, F. 228°. Das mittels eines Moleküls *o-Amidophenol* erhaltene *m-Dinitrochlor-o'-oxydiphenylamin* unterscheidet sich von dem entsprechenden vorher beschriebenen Paraoxyderivat durch seine leichtere Löslichkeit in A. u. durch seinen F., 195°. Das aus dem p-Derivat erhaltene Thiophenolderivat ist unl. in Bzl. und W., wl. in h. A., leichter in h. Aceton und h. Eg. Gelbrote, flache Nadeln oder Blättchen, die bei 307° verpuffen. Das aus dem o-Derivat erhaltene Thiophenolderivat bildet ein gelbrotes Krystallpulver, welches bei 302° verpufft.

Die durch Einw. von Kaliumsulfhydrat auf *m-Dinitrorhodan-p'-* oder *-o'-oxydiphenylamin* erhaltenen Thiophenolderivate sind identisch mit den vorstehenden. Das durch Einw. von *Xanthogenat* auf m-Dinitrochlor-p'-oxydiphenylamin erhältliche Xanthogensäurederivat ist unl. in W. und Lg., wl. in A., Ä., Bzl., leichter l. in Aceton u. h. Eg., daraus in feinen Nadeln krystallisierend, welche bei 115° sintern und bei 125—130° geschmolzen sind. Das aus dem m-Dinitrochlor-o'-oxydiphenylamin erhältliche Derivat bildet ein gelbes Pulver, welches bei 125° sintert und bei 155—160° geschmolzen ist.

Kl. 22d. Nr. 122827 vom 2/6. 99. [17/7. 1901].

Joh. Rud. Geigy & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung schwarzer schwefelhaltiger Baumwollfarbstoffe.* Durch Zusammenschmelzen von *p-Amidophenolen* und *Oxyazoverbindungen* bei ca. 200° mit Schwefel werden Schwefelfarbstoffe erhalten, welche von dem aus jedem dieser Prodd. mit Schwefel allein entstehenden Farbstoffen (Pat. 85330; Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. R. 318) verschieden sind. Aufser p-Amidophenol ist noch *Amido-o-kresol*, $CH_3 : OH : NH_2 = 1 : 2 : 5$, und als Oxyverbb. sind hauptsächlich Anilinazophenol, o-Toluidinazophenol, p-Toluidinazophenol, m-Xylidinazophenol, p-Oxy-p-amidoazobenzol geeignet.

Ferner geben analoge wertvolle Prodd. diejenigen Oxyazoverbb., welche an Stelle von Phenol *o-Kresol*, bezw. *Resorcin* enthalten; alle färben sie Baumwolle in blauschwarzen Tönen an, welche durch nachträgliche Oxydation an der Luft oder mit Bichromat, Eisenchlorid etc. in tiefes, hervorragend echtes Kohlschwarz übergehen.

Kl. 22e. Nr. 122739 vom 9/11. 1900. [17/7. 1901].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Überführung von Indigoleukoverbindungen in Indigoblau.* Schwefel zeigt die Eigenschaft, Indigoleukoverbb., wie Indoxyl, Indoxylsäure, Indigweifs, sowohl in neutraler als schwach alkal. Suspension, bezw. Lsg. in Indigblau überzuführen.

Diese Rk. läfst sich sowohl aufserhalb wie auf der Faser ausführen. Insbesondere kann sie zufolge der Eigenschaft der vegetabilischen und animalischen Faser, den Schwefel mechanisch zu fixieren, in der Küpenfärberei mit Erfolg angewendet werden.

Durch die Wirkung des Schwefels wird hier das Aufziehen des Indigos auf die Faser wesentlich beschleunigt, u. eine Indigobildung findet schon innerhalb der Flotte statt. Taucht man beispielsweise mit Schwefel präparierte Wolle in die Küpe, so scheidet sich auf der Faser nach kurzer Zeit unter der Flotte Indigblau ab. Hierbei wird die Wolle mit einem Zuge schon etwa ebenso stark u. ebenso echt gefärbt, wie unpräparierte Wolle in der gleichen Küpe durch drei Züge. Das Verf. ist für alle mit Kalk oder Magnesia oder anderen alkal. Erden geführten Baumwoll- oder Wollküpen anwendbar. Der Schwefel spielt hierbei nicht die Rolle einer mechanisch wirkenden Beize, wie etwa beim Färben mit Malachitgrün, vielmehr wirkt er bei der Rk. offenbar als Oxydationsmittel, indem er sich mit dem disponiblen Wasserstoff des Indigweifs zu Schwefelwasserstoff verbindet. Eine besondere Anwendungsform des Verf. besteht darin, dafs man einzelne Stellen eines Woll- oder Baumwollgewebes mit Schwefel präpariert und dann in die Küpe eingeht, wobei sich die präparierten Stellen dunkler anfärben als die unpräparierten. Es werden auf diese Weise dunkelblaue Effekte auf hellblauem Grund erhalten, die bisher nur auf umständliche Weise erzeugt werden konnten. Auch beim Indigodruck kann man sich des Schwefels mit Vorteil so bedienen, um Indigblau auf der Faser niederzuschlagen. Bisher mufste man z. B. bei Verwendung von *Indophor* dies aufdrucken u. den Stoff hierauf durch ein Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, passieren lassen. Druckt man dagegen Indophor mit Schwefel gemengt auf und dämpft, so scheidet sich direkt Indigoblau auf der Faser ab. Der Schwefel kann sowohl als solcher, wie in Form von ihn erzeugenden Gemischen, z. B. Schwefelnatrium, Schwefelcalcium und Säuren Verwendung finden.

Kl. 40a. Nr. 122663 vom 23/6. 1900. [15/7. 1901].

Hugh Fitzalis Kirkpatrick-Picard, London, *Verfahren zur Verhüttung von zusammengeprefsten Schwefelerzen, insbesondere von bleireichen Zinkerzen.* Das Erz wird in zerkleinertem Zustande auf Metalloxyde vorgeröstet u. hierauf zwecks feiner Verteilung u. Verhinderung des die Wände der Retorte schädigenden Abschmelzens der Metalle, hauptsächlich des Bleies, mit einer beim Erhitzen kokenden kohlenstoffhaltigen Substanz, vorteilhaft in Form von mit dem Erz hergestellten Briketts bei hoher Temperatur in Retorten oder dergl. reduziert, wobei das Zink durch Dest. abgeschieden wird, während das Blei u. die übrigen Metalle in feiner Verteilung in dem Koks zurückgehalten und in geeigneter Weise gewonnen werden.

Kl. 53i. Nr. 121530 vom 16/9. 99. [17/7. 1901].
(Zus.-Pat. zu Nr. 114412 vom 14/1. 99.; vgl. C. **1900**. II. 1003.)

Wilhelm Holtschmidt, Bonn a. Rh., *Verfahren zur Gewinnung entfärbten Eiweifses.* Das Verf. des Hauptpatents läfst sich an Stelle von Blut auch auf andere fällbare Eiweifsstoffe enthaltende Fll. tierischen oder pflanzlichen Ursprungs anwenden. Als solche kommen besonders *Milch*, auch in Mischung mit Blut, u. *Rübenmelasse* in Betracht.

Kl. 53i. Nr. 122167 vom 8/8. 1900. [15/7. 1901].

Chemische Fabrik von Heyden, Aktien-Gesellschaft, Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Darstellung von albumose- und aschefreiem Pepton.* Rohpeptonlsgg. werden mit Ammoniumsulfat, Zinksulfat oder einem anderen albumosefällenden Mittel gesättigt, und mittels konz. Schwefelsäure und Ferrisalzen die letzten Albumosereste entfernt. Aus dem Filtrat wird sodann durch Ferrisalze unter Abstumpfen der S. ein *Eisenpeptonat*niederschlag ausgefällt, aus welchem nach dem Abfiltrieren und Auswaschen das Pepton durch Umsetzung gewonnen wird.

Schlufs der Redaktion: den 15. Juli 1901.

R. FRIEDLAENDER & SOHN in BERLIN, NW., Carlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

W. Louguinine

Beschreibung der Hauptmethoden,

welche bei der Bestimmung der Verbrennungswärme üblich sind.

112 Seiten gross-4, mit 4 Tafeln in Kupferstich und 21 Textfiguren.

Preis 10 Mark.

Der Verfasser bietet in diesem Werke eine historische Darstellung der verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen, und giebt dann eine eingehende Beschreibung von Berthelot's calorimetrischer Bombe und deren Anwendung. Den Schluss macht eine ausführliche Darlegung der bis jetzt zur Anwendung gebrachten Systeme des Eiscalorimeters.

Früher erschien in unserem Verlage:

W. Marckwald.

Ueber die Beziehungen zwischen dem Siedepunkte und der Zusammensetzung chemischer Verbindungen,

welche bisher erkannt worden sind.

55 Seiten in-8. 1887. Preis 2 Mark.

Darstellung der physikalischen Eigenschaften der chemischen Verbindungen CpHqOr

als Function der Atomsumme oder Densitätszahl p + q + r.

Von

J. A. Groshans.

Ein Band von 224 Seiten in gross-8. 1896.

Preis 6 Mark.

In dem vorliegenden Werke handelt es sich um ein neues Attribut der chemischen Elemente und Verbindungen, das vom Verfasser Densitätszahl genannt wird. Die gefundenen neuen Resultate liegen zwar ausserhalb des augenblicklich eingeschlagenen Weges der Wissenschaft, dürften sich aber für die physikalische Chemie von hoher Bedeutung erweisen.

Früher erschien von demselben Verfasser:

Des Combinaisons Chimiques Cp HqOr

et des Nombres de Densité des Eléments.

1888. 83 pag. in-8. Preis ℳ 2.—.

Des Dissolutions aqueuses par rapport aux Nombres de Densité des Eléments.

1888. 103 pag. in-8. Preis ℳ 2.40.

Preussische höhere Fachschule für Textil-Industrie, Krefeld.

(Färberei- und Appreturschule.)

In der **Färberei- und Appreturschule** wird Unterricht ertheilt in **allgemeiner Chemie, chemischer Technologie,** sowie in **Färberei, Bleicherei, Druckerei** und **Appretur.**

Beginn des **Wintersemesters am 23. September d. J.** Programme und nähere Auskunft durch den **Direktor Dr. H. Lange.**

Farben-Reibmaschine,

3 Walzen, gebrauchte, gut erhaltene, kauft **Fabrik 1010, Berlin 66.**

Patente Gegr. 1878

BERLIN N.W.

A. Kuhnt & R. Deissler

Gebrauchsmuster

R. FRIEDLAENDER & SOHN, BERLIN, NW., Carlstr. 11.

Lager-Cataloge:

Chemie: No. 412, 413, 414.

No. 412. Chemie I. Reine Chemie. Geschichte. Alchemie. Zeitschriften. Vermischtes. Lehrbücher. Mineralogische Chemie. Physikal. Chemie.

No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie. Physiologische Chemie. Agricultur-Chemie. Pharmacie. Nahrungsmittel. Wasser. Luft.

No. 414. Chemie III. Chemische Technologie. Explosivstoffe. Oele. Farben. Glas. Papier. Metallurgie. Zucker. Gährungs-Chemie.

Auf Verlangen werden diese Cataloge gratis und franco gesandt.

Recept (leicht fabriz.)

zu kaufen gesucht.

Offerten unter Chiffre **Z. K. 5035** an **Rudolf Mosse, Zürich.**

Borax-Fabriken

baut

J. L. C. ECKELT, Berlin N. 20,

Prinzen-Allee 83.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: J. Loschinski, Berlin.

Nr. 6.
S. 385—448.

1901. Bd. II.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt
in Leipzig, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren:
Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Ing.-Chemiker P. Dauge in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Prof. Dr. E. Fromm in Freiburg i. B. — J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. Mach in Marburg. — Dr. F. Muhlert in Elberfeld. — Dr. Th. Posner in Greifswald. — Dr. B. Prager in Berlin. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Dr. O. Ruff in Berlin. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Prof. Dr. M. Siegfried in Leipzig. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

72. Jahrgang (5. Folge. 5. Jahrgang) 1901. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Allgemeine und physikalische Chemie. G. Martin, Theorie der chemischen Vereinigung 385. — H. M. Dawson und J. Mac Crae, Metallammoniakverbb. in wässeriger Lösung 385; 386. — Angelo Coppadoro, Gegenseitige Beeinflussung von zwei katalytischen Reaktionen in demselben Mittel 386. — Giacomo Ciamician u. P. Silber, Chemische Lichtwirkungen 387. — Louis Kahlenberg, Die latente Verdampfungswärme einer Anzahl organischer stickstoffhaltiger Stoffe 387. — W. G. Alexejew, Übereinstimmung der Methoden der formalen Chemie und der symbolischen Invariantentheorie 387. — Berthelot, Chemische Gleichgewichte 388. — R. C. Farmer, Neue Bestimmungsmethode der hydrolytischen Dissociation 388. — E. Schär, Beobachtungsreihen über Veränderung physikalisch-chemischer Eigenschaften von verschiedenen Ferrisalzen etc. 388. — Roberto Salvadori, Vorlesungsversuche über das Prinzip der Erhaltung des Gewichts 388; Über das Gesetz der Erhaltung des Gewichts 388.

Anorganische Chemie. E. Divers u. M. Ogawa, Ammonium- und andere Imidosulfite 389. — E. Divers u. T. Haga, Nitrilosulfate 389. — A. Gutbier, Studien über das Tellur 389. — A. Reychler, Unterss. über die Oxyde des Chlors 390. — W. H. Sodeau, Die Zersetzung von Chloraten 390. — Otto Ruff, Flüssige Luft als Hilfsmittel bei chemischen Arbeiten 391. — C. Montemartini und U. Egidi, Über die Säuren des Phosphors 391. — A. Astruc und J. Tarbouriech, Acidimetrie der Arsensäure 391. — J. N. Collie, Zersetzung des Kohlendioxyds etc. 391. — James Dewar, Bestimmung des Siedepunktes des flüssigen Wasserstoffs etc. 392. — Em. Dufau, Magnesiumaluminat 392. — J. Matuschek, Einwirkung von Schwefeldioxyd etc. 392; Vergleichende Versuche über die Intensität der Lichteinwirkung auf wässerige Lösungen von rotem und gelbem Blutlaugensalz bei gleichem Eisengehalte 392; Einwirkung von schwefliger Säure etc. 393. — V. Auger, Über die Manganophosphate 393. — Henri Moissan, Neue Behandlung des Niobits etc. 393.

Organische Chemie. W. A. Bone und D. S. Jerdan, Die direkte Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff 394; Die Zersetzung von Kohlenwasserstoffen etc. 394. — T. E. Thorpe u. J. Holmes, Vorkommen von Paraffinen im Tabaksblatt 395. — G. S. Newth, Eine Laboratoriumsmethode zur Darstellung von Äthylen 395. — Paul Sabatier u. J. B. Senderens, Wirkung verschiedener fein verteilter Metalle auf das Äthylen etc. 395. —

F. Garelli u. V. Bassani, Kryoskopische Versuche mit Methylenjodid 395. — E. Wedekind und J. Haeussermann, Einwirkung von Benzoylchlorid auf Äthyläther 395. — J. Bonnefoi, Verbb. der Haloidsalze des Lithiums mit Ammoniak etc. 396. — Louis Henry, Wirkung der Säurechloride auf das Methanal 396. — Marcel Delépine, Unters. über die Acetale 396. — H. Pauly und Hans von Berg, Überführung von α,β-ungesättigten Ketonen in Diketone 396. — F. Leteur, Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf Acetylaceton 397. — Walther Dilthey, Trockene Destillation fettsaurer Salze 397. — Edgar Wedekind, Gewinnung von Säureanhydriden mit Hilfe von tertiären Aminen 399. — Wilhelm Traube und Erich Lehmann, Verhalten der Alkylenoxyde zu Malonester etc. 399. — Edgar Wedekind, Verhalten von tertiären Basen gegen Brommalonsäureester 400. — T. Purdie und J. C. Irvine, Optisch-aktive Dimethoxybernsteinsäure etc. 401. — T. Purdie u. W. Barbour, Der Einfluſs von Lösungsmitteln etc. 401. — R. H. Pickard und A. Neville, Über Pyromucylhydroxamsäure 401. — Ludwig Wolff, Neues Kondensationsprodukt der Brenztraubensäure 401; Bildung der Brenzweinsäure aus Brenztraubensäure 403. — Fr. Fichter und Heinrich Schiess, Über benzylierte Acetondicarbonsäureester 403. — Francesco Angelico, Bereitung der Fulminate 404. — H. Hérissey, Einfluſs des Natriumfluorids etc. 405. — Henry J. H. Fenton, Mitteilung über die Zucker aus Cellulose 405. — Edmund Thiele, Zusammensetzung der Natroncellulose etc. 405. — Adolf Jolles, Harnstoff als Produkt der Oxydationsspaltung stickstoffhaltiger Körper 406. — W. N. Hartley, J. J. Dobbie u. A. Lauder, Die Absorptionsspektra von Cyanverbb. 406. — F. M. Litterscheid, Ammoniakverbb. des Kupferrhodanids etc. 406. — F. R. Japp u. A. C. Michie, Reduktion von α-γ-Dibenzoylpropan etc. 406. — Paul Sabatier und J. B. Senderens, Hydrogenation ungesättigter Kohlenwasserstoffe etc. 407. — Wahan Manoukian, Einwirkung des p-Xylylenbromids etc. 407. — Roland Scholl u. E. Bertsch, Oxydationswirkung von Knallquecksilber auf Dimethylanilin 408. — F. D. Chattaway und K. J. P. Orton, Die symmetrischen Trichlorbromaniline etc. 409; Ersatz von Brom durch Chlor in Anilinen 409. — William Jackson Pope u. Alfred William Harvey, Optisch-aktive Stickstoffverbb. etc. 409. — R. H. Pickard u. W. Carter, Hydroxyoxamide 409. — R. E. Doran, Die Einwirkung von Bleithiocyanat auf die Chlorkohlensäureester 410. — A. Gutbier, Reduktion des Phenylsenföls 410. — S. Ruhemann, Kondensation von Phenolen mit Estern der Acetylenreihe 410. — J. T. Hewitt und J. N. Tervet, Einwirkung von Brom auf die drei Toluolazophenole 411. — A. T. Larter, Entfernung von Alkylen aus Phenolen durch Nitrierung 411. — R. D. Abell, Die Kondensation von Äthylphenylketon mit Benzaldehyd 411. — Walther Borsche u. C. E. Bolser, Über einige Oxyazoaldehyde 412. — Fr. March, Wirkung des Bromacetophenons auf das Natriumacetylaceton 413. — Paul Thibault, Über ein neues Wismutsalicylat 413. — C. Graebe und S. Rostowzew, Über 3,4,6-Trichlorphtalsäure 414. — P. Gucci, Über das Isopropylphtalid 415. — A. Verneuil, Über die sekundären Produkte der Einwirkung von Schwefelsäure auf Holzkohle 415. — E. Schell, Das Petroleum etc. 415. — A. W. Crossley, Darstellung und Eigenschaften des 2,6-Diketo-4-isopropylhexamethylens 415. — M. O. Forster, Studien in der Camphanreihe 415. — M. O. Forster und W. Robertson, Halogenderivate des p-Cymols aus substituierten Nitrocamphanen 416. — J. Kondakow, Zur Frage des künstlichen Camphers etc. 416. — Ph. Barbier, Über das Myrcenol etc. 416. — C. Martine, Wirkung des Benzaldehyds auf Natriummenthol etc. 416. — C. Harries, Über Autoxydation des Carvons 417. — H. E. Armstrong u. T. M. Lowry, Stereoisomere α- und α'-Sulfonderivate des Camphers 417. — André Helbronner, Verbindung des Camphers mit β-Oxy-α-naphtaldehyd 418. — A. Haller u. J. Minguin, Neue Derivate des Benzylcamphers etc. 418. — Rudolf Hefelmann, Terpenfreie ätherische Öle 419. — Zwei neue ätherische Öle 419. — H. E. Burgess, Zwei neue Substanzen im Citronenöl 419. — Karl Dieterich, Die ätherischen Öle, Harzkörper und Wachse im Jahre 1900 420. — F. R. Japp u. A. N. Meldrum, Homologe des Anhydracetonbenzils 420. — F. S. Kipping und G. Clarke, α-Amido-β-methylhydrinden 421. — L. Flatow, Einwirkung von Brom und Chlor auf Natriumdiketohydrindencarbonsäureester 422. — C. Liebermann u. J. Landau, Über das Oxytrisdiketohydrinden 422; Über Karminonverbb. 423. — A. Seyewetz und Blanc, Über eine nicht färbende Verbindung des Natriumtetrazotolylsulfits mit Äthyl-β-naphtylamin etc. 425. — N. Kromer, Bildung von α-Methyl-β-oxybuttersäure etc. 425; Über den Essigsäureester des Jalapins etc. 426; Zur Kenntnis der Purginsäure 426. — W. A. H. Naylor und C. S. Dyer, Oroxylin 426. — H. J. H. Fenton und M. Gostling, Derivate des Methylfurfurals 426. — Arthur Binz, Reduktion des Indigos in einem wasserfreien Medium 427. — F. R. Japp und W. Maitland, Bildung von Carbazolen, eine vorläufige Mitteilung 427. — Franz Feist, Überführung der Cumalinsäure etc. 428. — R. Fosse, Über das Dinaphtoxanthen 429. — W. J. Sell und F. W. Dootson, Die Chlorderivate des Pyridins 429. — H. G. Madan, Über die kolloidale Form des Piperins etc. 429. — A. Astruc, Wirkung der pflanzlichen Alkaloide auf einige Indikatoren 429. — J. Gadamer, Die Beziehungen des Hyoscyamins zu Atropin etc. 430. — Theodor Rappeport, Über einige Pyrimidine etc. aus p-Nitrobenzamidin 431.

Physiologische Chemie. N. Kromer, Vorkommen von Saccharose in den Früchten von Paris quadrifolia L. 432. — Ludwig Weil, Zur Kenntnis der Saponinsubstanzen etc. 433. — F. Malméjac, Neues Alkaloid aus dem Hollunder 433. — d'Arsonval, Der osmotische Druck etc. 433. — H. Devaux, Allgemeinheit der Fixierung der Metalle durch das Zellgewebe 434. — L. Spiegel, Zusammensetzung von Nierensteinen 434. — Maurice Nicloux, Übergang des Kohlenoxyds von der Mutter in den Fötus 434. — Max Oker-Blom, Tierische Säfte und Gewebe in physikalisch-chemischer Beziehung 434. — Judson F. Clark, Giftwirkung von Quecksilberchlorid etc. 435.

Gärungschemie und Bakteriologie. A. L. Stern, Die Ernährung der Hefe 436. — J. Grüss, Über Oxydaseerscheinungen der Hefe 436. — G. H. Morris, Vereinigte Einwirkung von Diastase und Hefe auf Stärkekörner 436. — A. C. Hill, Tabakdiastase etc. 437. — R. Bouilhac, Über die Vegetation von Nostoc punctiforme etc. 437. — Edmond Martelly, Über ein neues Nährsubstrat für die Anaëroben 437.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie. A. Reychler, Das Chlordioxyd als Sterilisator der Trinkwässer 438. — H. Wislicenus, Zur Beurteilung und Abwehr von Rauchschäden 438. — J. J. L. van Ryn, Wechselnde Zusammensetzung der Butter 438. — Balland, Zusammensetzung und Nährwert der hauptsächlichsten Gemüse 439. — Roos, Plantose 439. — Adolf Beythien, Bericht über die Thätigkeit des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden im Jahre 1899 439. — Ackermann, Nahrungsmittelfälschung in Nordbrasilien 439. — Mansfeld, Fälschungen in Österreich etc. 439. — Van Hamel Roos und Harmens, Fälschungen in Holland etc. 440.

Medizinische Chemie. Arth. Schulz, Ein weiterer Beitrag zur Strophantinwirkung 440. — A. J. J. Vandevelde, Unterss. über Plasmolyse etc. 440. — Franz Müller, Über Acetonglucosurie 440. — H. Kunz-Krause, Chemische Beiträge zur Silbertherapie 441.

Analytische Chemie. C. A. Jungclaussen, Phenolphtaleïn als Indikator bei den Sättigungsanalysen des D. A. IV 441. — H. Pellat, Bestimmung des Drehungsvermögens des Zuckers etc. 442. — Walther Hempel, Methoden zur Heizwertbestimmung der Gase 442. — L. W. Winkler, Die Bestimmung des Ammoniaks etc. in den natürlichen Wässern 442. — G. Watson Gray, Bestimmung von Calcium in hochprozentigem Ferrosilicium 443. — C. Zengelis, Zur volumetrischen Bestimmung des Eisens etc. mittels Zinnchlorür 443. — George L. Norris, Die Bestimmung von Mangan in Ferromangan etc. 444. — Arthur Rosenheim und Ernst Huldschinsky, Eine Methode zur quantitativen Trennung von Nickel und Kobalt 444. — G. Roch, Salicylsulfonsäure als Eiweißreagens 445. — G. Arth, Beobachtungen über das Wasserstoffsuperoxyd des Handels 445. — Ferreira da Silva, Empfindlichkeit der Methoden zum Nachweis der Salicylsäure im Wein 446. — Hugo Mastbaum, Zum Nachweis von Salicylsäure in Weinen 446. — Richard Braun, Nachweis des Glykogens in Hefezellen 446.

Patente 747.

Namenregister.

Abell, R. D. 411.
Ackermann 439.
Alexejew, W. G. 387.
Angelico, F. 404.
Armstrong, H. E. 417.
d'Arsonval 433.
Arth, G. 445.
Astruc, A. 391. 429.
Auger, V. 393.
Balland 439.
Barbier, P. 416.
Barbour, W. 401.
Bassani, V. 395.
Berg, H. v. 396.
Berthelot 388.
Bertsch, E. 408.
Beythien, A. 439.
Binz, A. 427.
Blanc 425.
Bolser, C. E. 412.
Bone, W. A. 394.
Bonnefoi, J. 396.
Borsche, W. 412.
Bouilhac, R. 437.
Braun, R. 446.
Burgess, H. E. 419.
Carter, W. 409.
Chattaway, F. D. 409.
Ciamician, G. 387.
Clark, J. F. 435.
Clarke, G. 421.
Collie, J. N. 391.
Coppadoro, A. 386.
Crossley, A. W. 415.
Dawson, H. M. 385. 386.
Delépine, M. 396.
Devaux, H. 434.
Dewar, J. 392.
Dieterich, K. 420.
Dilthey, W. 397.
Divers, E. 389.
Dobbie, J. J. 406.
Dootson, F. W. 429.
Doran, R. E. 410.
Dufau, E. 392.
Dyer, C. S. 426.
Egidi, U. 391.
Farmer, R. C. 388.
Feist, F. 428.
Fenton, H. J. H. 405. 426.
Fichter, F. 403.
Flatow, L. 422.
Forster, M. O. 415. 416.
Fosse, R. 429.
Gadamer, J. 430.
Garelli, F. 395.
Gostling, M. 426.
Graebe, C. 414.
Gray, G. W. 443.
Grüss, J. 436.
Gucci, P. 415.
Gutbier, A. 389. 410.
Haeussermann, J. 395.
Haga, T. 389.
Haller, A. 418.
Harmens 440.
Harries, C. 417.
Hartley, W. N. 406.
Harvey, A. W. 409.
Hefelmann, R. 419.
Helbronner, A. 418.
Hempel, W. 442.
Henry, L. 396.
Hérissey, H. 405.
Herold, W. 401.
Hewitt, J. T. 411.
Hill, A. C. 437.
Holmes, J. 395.
Huldschinsky, E. 444.
Irvine, J. C. 401.
Japp, F. R. 406. 420. 427.
Jerdan, D. S. 394.
Jolles, A. 406.
Jungclaussen, C. A. 441.
Kahlenberg, L. 387.
Kipping, F. S. 421.
Kondakow, J. 416.
Kromer, N. 425. 426. 432.
Kunz-Krause, H. 441.
Landau, J. 422. 423.
Larter, A. T. 411.
Lauder, A. 406.
Lehmann, E. 399.
Leteur, F. 397.
Liebermann, C. 422. 423.
Litterscheid, F. M. 406.
Lowry, T. M. 417.
Mac Crae, J. 385. 386.
Madan, H. G. 429.

Maitland, W. 427.
Malméjac, F. 433.
Manonkian, W. 407.
Mansfeld 439.
March, F. 413.
Martelly, E. 437.
Martin, G. 385.
Martine, C. 416.
Mastbaum, H. 446.
Matuschek, J. 392. 393.
Meldrum, A. N. 420.
Michie, A. C. 406.
Minguin, J. 418.
Moissan, H. 393.
Montemartini, C. 391.
Morris, G. H. 436.
Müller, F. 440.
Naylor, W. A. H. 426.
Neville, A. 401.
Newth, G. S. 395.
Nicloux, M. 434.
Norris, G. L. 444.
Ogawa, M. 389.
Oker-Blom, M. 434.
Orton, K. J. P. 409.
Pauly, H. 396.
Pellat, H. 442.
Pickard, R. H. 401. 409.
Pope, W. J. 409.
Purdie, T. 401.
Rappeport, T. 431.
Reychler, A. 390. 438.
Robertson, W. 416.
Roch, G. 445.
Roos 439.
Roos, H. Van 440.
Rosenheim, A. 444.
Rostowsew, S. 414.
Ruff, O. 391.
Ruhemann, S. 410.
Ryn, J. J. L. van 438.
Sabatier, P. 395. 407.
Salvadori, R. 388.
Schär, E. 388.
Schell, E. 415.
Schiess, H. 403.
Scholl, R. 408.
Schulz, A. 440.
Sell, W. J. 429.
Senderens, J. B. 395. 407.
Seyewetz, A. 425.
Silber, P. 387.
Silva, F. da 446.
Sodeau, W. H. 390.
Spiegel, L. 434.
Stern, A. L. 436.
Tarbouriech, J. 391.
Tervet, J. N. 411.
Thibault, P. 413.
Thiele, E. 405.
Thorpe, T. E. 395.
Traube, W. 399.
Vandevelde, A. J. J. 440.
Verneuil, A. 415.
Wedekind, E. 395. 399. 400.
Weil, L. 433.
Winkler, L. W. 442.
Wislicenus, H. 438.
Wolff, L. 401. 403.
Zengelis, C. 443.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 29. Juli 1901.

12a. K. 20079. **Vacuum-Verdampfapparat.** Ber Klimker, Kischineff, Russl. 14/9. 1900.

12i. R. 14881. **Alkalisilikat,** Verfahren zur Herstellung von trockenem, in Wasser leicht löslichem — aus Alkalisilicat-Lösungen. Carl Reim, Odessa. 27/11. 1900.

12k. D. 11298 **Alkalicyanamid,** Verfahren zur Darstellung von —. Deutsche Gold- u. Silber-Scheide-Anstalt vorm. Rössler, Frankfurt a. M. 12/2. 1901.

12l. C. 9260. **Laugen,** Verfahren zur Hochkonzentration spezifisch schwerer —. Kommandit-Gesellschaft für den Bau von Feuerungs-, Verdampf- und Trocken-Anlagen, L. Kaufmann & Co., Aachen. 24/8. 1900.

12m. S. 14692. **Magnesiumkarbonat,** Verfahren zur Darstellung dreifach gewässerten krystallinischen — aus Magnesiahydrat. Salzbergwerk Neu-Stassfurt, Neu-Stassfurt b. Stassfurt. 7/3. 1901.

12p. K. 19799. **Mesojodakridin,** Verfahren zur Darstellung von —. Kalle & Co, Biebrich a. Rh. 5/7. 1900.

12p. Sch. 16904. **$\alpha\beta\gamma\delta$-Tetraphenylpiperazin,** Verfahren zur Darstellung von —. Dr. Julius Schmidt, Stuttgart. 18/2. 1901.

12p. T. 7501. **Morphinäther,** Verfahren zur Herstellung von —. Firma E. Merck, Darmstadt. 18/4. 1901.

12p. V. 4209. **Diacetindigweiss,** Verfahren zur Darstellung von —. Dr. Daniel Vorländer und Bruno Drescher, Halle a. S. 22/3. 1901.

12q. R. 15192. **Phenolnatrium,** Verfahren zur Herstellung von —. Dr. F. Raschig, Ludwigshafen a. Rh. 20/2. 1901.

22b. F. 13927. **Tetramidoanthrachinonsulfosäuren,** Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 13/3. 1901.

22b. U. 1762. **Farbstoffe der Naphtacridinreihe,** Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Patent 104667. Dr. Fritz Ullmann, Genf, Schweiz, Ecole de Chimie. 28/2. 1901.

22d. C. 9755. **Baumwollfarbstoffe,** Verfahren zur Darstellung blauer schwefelhaltiger — aus p-Monoalkylamido-p^1-oxydialphylaminen. Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M. 29/3. 1901.

Klasse:

22d. K. 19592. **Schwefelhaltiger Farbstoff.** Verfahren zur Darstellung eines schwarzen —. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 14/5. 1900.

22e. B. 27504. **Indigo,** Verfahren zur Darstellung von Indigoessigsäure und von —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 16/8. 1900.

30h. H. 23788. **Proteïntannate,** Verfahren zur Herstellung gegen saure Flüssigkeiten widerstandsfähiger —. G. Hell & Co., Troppau, Österr.-Schlesien. 27/3. 1900.

53h. H. 23588. **Margarinemasse,** Einrichtung zum Abscheiden und Sammeln von Magermilch und sonstigen Flüssigkeiten beim Auswalzen und Fortleiten von —; Zus. z. Anm. H. 23229. Wilhelm Harms, Wunstorf. 12/12. 99.

53i. C. 9683. **Nährpräparat,** Verfahren zur Herstellung eines keimfreien, diastasereichen — aus Malzauszügen und Milch. Chemische Fabrik Helfenberg A. G. vorm. Eugen Dieterich, Helfenberg b. Dresden. 1/3. 1901.

53c. D. 10812. **Nährpräparat,** Verfahren zur Herstellung von — aus Fischen. Dr. Alexander Danilevsky, St. Petersburg. 19/7. 1900.

1. August 1901.

12k. D. 11299. **Cyanalkalien,** Verfahren zur direkten Darstellung von — aus Alkalimetall, Ammoniak und Kohle; Zus. z. Anm. D. 10975. Deutsche Gold- und Silberscheide-Anstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M. 12/2. 1901.

18b. B. 28208. **Flusseisen,** Verfahren zur Rückkohlung von — mittels Calciumcarbids oder eines anderen Alkalierdcarbids. Louis Michel Bullier und Société des Carbures Métalliques, Paris. 11/12. 1900.

22a. G. 15555. **Polyazofarbstoffe,** Verfahren zur Darstellung von primären Disazo- bzw. — aus 2. 5.-Amidonaphtol-7-sulfosäure. Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Schweiz. 6/4. 1901.

22h. C. 9529. **Harze,** Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger —. Chemische Fabrik Gross-Weissandt, Ges. m. b. H., Weissand, Anhalt. 31/12. 1900.

Chemisches Central-Blatt.

1901 Band II. Nr. 6. 7. August.

Allgemeine und physikalische Chemie.

G. Martin, *Über eine Theorie der chemischen Vereinigung*. Atome sind komplexe, einem Benzolkern analoge Gebilde, welche nur dann aufeinander einwirken können, wenn der Atomring durch irgend eine Ursache gesprengt ist. Man bezeichnet dann die Atome als „ionisiert". Chemische Einw. kann nur dann von selbst eintreten, wenn die Veränderung der Ätherspannung, hervorgebracht durch Annäherung und Entfernung benachbarter Moleküle, derart ist, daſs sie mit einer inneren Schwingungsgröſse eines Atoms oder Moleküls zusammenfällt. Die Atome werden so ionisiert. Die Dissociation von Gasmolekülen wird durch zwei Umstände bedingt. Einmal kann das allmähliche Anwachsen der Temperatur durch Erhöhung der Geschwindigkeit der Atome im Molekül von selbst Dissociation veranlassen. Zweitens aber wird, wenn die Schwingungsgröſse der Ätherspannung mit der Schwingungsgröſse des Moleküls zusammenfällt, lange vorher Dissociation eintreten, als der erste Grund solche verursachen würde. In der Dissociation brauchen die Atome nicht notwendig ionisiert zu sein. Das schnelle Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur wird durch das Zusammenfallen der Zeitgröſsen der Atomschwingung u. der Veränderung der Ätherspannung veranlaſst.

Wenn zwei Gasmoleküle bei t^0 aufeinander einwirken, dann wird dieselbe Rk. auch bei höheren Temperaturen t'^0 und t''^0 eintreten, unter der Bedingung, daſs bei t^0 die Veränderung der Ätherspannung annähernd gleich ist der Schwingungsgröſse der Atome im Mol. Bei t'^0 und t''^0 ist jedoch die erstere doppelt, bezw. dreifach so groſs als die letztere. Es kann nun vorkommen, daſs die Prodd. der Einw. bei diesen Temperaturen nicht beständig sind. In jedem Falle werden die Atome bei t^0, t'^0 u. t''^0 ionisiert sein, ob nun eine Rk. eintritt oder nicht. Bei dazwischen liegenden Temperaturen wird keine Rk. Platz greifen. Ein Beispiel für einen solchen Fall bietet das Siliciumhexachlorid, welches unter 350° und über 1000° beständig ist, bei den dazwischenliegenden Temperaturen aber Dissociation erleidet. Das Vorhandensein solcher Temperaturbereiche kann dadurch verdeckt werden, daſs die Prodd. der Rk. auch zwischen ihnen bestehen können.

Eine Rk. kann vollständig werden nur dann, wenn die Veränderungsgröſse der Ätherspannung, welche notwendig ist, um eine gegenseitige Einw. der Moleküle herbeizuführen, nicht zugleich die Prodd. der Rk. zur Zers. zwingt. Vollständige Rkk. treten nur selten ein, da ein komplexes Molekül so viele Arten der Schwingung besitzt, daſs es leicht bei fast jeder Temperatur beeinfluſst wird. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 169—70. 3/7.) FAHRENHORST.

H. M. Dawson und **J. Mac Crae**, *Metallammoniakverbindungen in wässeriger Lösung. Teil III. Lösungen von Salzen der alkalischen Erdmetalle.* (Vgl. C. 1901. I. 492. 990.) Vff. bestimmten die Verteilung von Ammoniak zwischen Lsgg. von Salzen der alkal. Erdmetalle und Chlf. bei 20°. Sie fanden, daſs die Calciumionen in Lsg. in geringem Maſse komplexe Ammoniakionen bilden, während die entsprechende Fähigkeit der Strontiumionen geringer und die der Bariumionen am geringsten ist. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 177. 3/7.) FAHRENHORST.

H. M. Dawson und **J. Mac Crae**, *Metallammoniakverbindungen in wässeriger Lösung. Teil IV. Der Einfluſs der Temperatur auf die Dissociation des Cupriammoniumsulfats.* Es wurde die Verteilung von Ammoniak zwischen W. und Chlf. und zwischen wss. Kupfersulfatlsg. und Chlf. bei 10 und 30° bestimmt. Die Unters. ergab, daſs Kupfersulfat bei niedriger Temperatur mehr Ammoniak bindet als bei höherer; quantitative Bestimmungen über den Einfluſs der Temperatur auf die Dissociation der Verb. $Cu4NH_3 \cdot SO_4$ konnten nicht gemacht werden, da innerhalb der angewandten Temperaturgrenzen der Einfluſs zu schwach war. Dasselbe Verhältnis zwischen Ammoniakkonzentration u. Verteilungskoeffizient wurde wie früher (J. Chem. Soc. London **79**. 496; C. **1901**. I. 492. 990) bei 20° auch bei 10 und 30° gefunden. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 178. 3/7.) FAHRENHORST.

Angelo Coppadoro, *Über die gegenseitige Beeinflussung von zwei katalytischen Reaktionen in demselben Mittel.* Vf. suchte durch Verss. zu ermitteln, ob, wenn gleichzeitig in ein und demselben Medium 2 katalytische Vorgänge stattfinden, diese einander beeinflussen. Zu diesem Zweck studierte Vf. einmal die Inversion von Zucker durch S. in einer Lsg., die Methylacetat enthielt, und in einer davon freien Lsg.; und andererseits die Spaltung von Methylacetat durch S. bei Ggw. und Abwesenheit von Zucker. Zur Messung der Inversion benutzte Vf. den LANDOLT-LIPPIG'schen Polarisationsapp., während die Zers. des Methylacetats durch Titrieren der in Freiheit gesetzten Essigsäure mittels $^1/_{20}$ n. Barytw. verfolgt wurde. Die folgenden Tabellen enthalten die vom Vf. gefundenen Zahlen:

I. Inversion des Zuckers.

Konzentration der Säure	Konzentration des Zuckers	Temperatur	HCl			H_2SO_4		
			ohne Acetat	mit 1 ccm Acetat	mit 2 ccm Acetat	ohne Acetat	mit 1 ccm Acetat	mit 2 ccm Acetat
$\frac{n}{2,5}$	8%	25°	19,83	19,68	—	—	—	—
$\frac{n}{12,5}$	16%	40°	63,05	57,69	49,81	32,98	23,49	20,90
$\frac{n}{25}$	16%	40°	16,87	13,77	12,74	9,11	8,60	8,37

II. Katalyse des Methylacetats.

Konzentration der Säure	Konzentration des Acetats	Temperatur	HCl		H_2SO_4	
			ohne Zucker	mit Zucker	ohne Zucker	mit Zucker
$\frac{n}{2,1}$	1 ccm	25°	16,54	16,25	—	—
$\frac{n}{12,5}$	1 „	40°	9,13	10,25	5,78	6,47
$\frac{n}{12,5}$	2 „	40°	9,85	11,77	6,47	7,49
$\frac{n}{25}$	1 „	40°	4,70	5,42	3,23	3,66
$\frac{n}{25}$	2 „	40°	5,01	5,74	3,39	3,89

In konz. Säurelsgg. sind offensichtlich in beiden Fällen die katalytischen Rkk. ohne Einflufs aufeinander. In verdd. Lsgg. nimmt aber zunächst die Zers. des Methylacetats bei Ggw. von Zucker zu. Dies beruht aber nicht auf irgend einer chemischen Wirkung des Zuckers auf das Acetat, ist vielmehr so zu erklären, dafs durch die Ggw. des Zuckers in Lsg. die Wassermenge vermindert, die Konzentration der S. und damit die Umsetzungskonstante erhöht wird. Diese Auffassung, dafs der Zucker nur mechanisch durch das von ihm in Lsg. eingenommene Volum wirkt, wurde durch Verss. einmal mit pulverförmigem, sowie andererseits mit bereits invertiertem Zucker in Lsg. bestätigt. Im ersteren Falle war die Konstante der Zers. des Methylacetats die gleiche, wie bei Abwesenheit von Zucker, im anderen Falle ebenso wie bei Ggw. von noch nicht invertiertem Zucker. — Dafs die Invertierungsgeschwindigkeit des Zuckers bei Ggw. von Acetat mit zunehmender Menge desselben abnimmt, ist nach Vf. im Hinblick auf Verss. anderer Forscher (vgl. Cohen, Z. physik. Ch. **28**. 145; C. **99**. I. 814) auf den Einflufs des durch die Ggw. von Methylacetat modifizierten Mediums zurückzuführen und jedenfalls aus den Verss. zu schliefsen, dafs, wenn zwei katalytische Rkk. neben einander in demselben Medium verlaufen, sie einander durchaus nicht beeinflussen. (Gaz. chim. ital. **31**. I. 425—50. 3/7. [16/1.].)

Roth.

Giacomo Ciamician u. **P. Silber**, *Chemische Lichtwirkungen*. II. Mitteilung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2040—46. — C. **1901**. I. 1190.) Roth.

Louis Kahlenberg, *Die latente Verdampfungswärme einer Anzahl organischer stickstoffhaltiger Stoffe*. Die Bestimmungen der spezifischen Wärme geschahen nach Berthelot, die der Verdampfungswärme mit dem vom Vf. angegebenen Apparat (The Journ. of Physical Chem. **5**. 215; C. **1901**. II. 83). Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Stoff	Spezifische Wärme	Verdampfungswärme	$\frac{M \cdot H}{T}$	$K = \frac{0{,}02\,T^2}{H}$
Amylamin	0,6136	98,75	23,3	27,42
Dipropylamin	0,5972	75,69	20,0	38,35
Diisobutylamin	0,5701	65,85	20,8	50,43
Valeronitril	0,5199	95,95	19,8	33,69
α-Pikolin	0,4342	90,75	21,0	35,61

Es scheint hiernach, dafs Proportionalität zwischen der Verdampfungswärme u. der Trouton'schen Konstante $\left(\frac{M \cdot H}{T}\right)$ besteht, und dafs die Verdampfungswärme nicht nur der Verdampfungs-, sondern auch der zur Trennung der associierten Moleküle aufzuwendenden Arbeit entspricht. (The Journ. of Physical Chem. **5**. 284—88. Univ. of Wisconsin. März 1901; Sep. vom Vf.) Böttger.

W. G. Alexejew, *Übereinstimmung der Methoden der formalen Chemie und der symbolischen Invariantentheorie*. Vf. zeigt die Übereinstimmung der Grundbegriffe und Hauptmethoden der formalen Chemie mit der Clebsch-Gordan'schen symbolischen Invariantentheorie. Im wesentlichen ist die Abhandlung identisch mit der von Gordan und Alexejew unter ähnlichem Titel in der Z. physik. Ch. **35**. 610. veröffentlichten Publikation. Eine Erweiterung gegenüber letzterer Arbeit wird durch den Vergleich der Mehrwertigkeit von Atomen mit dem Polarenprozefs in der Invariantentheorie gebracht. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 314—48. 14/6.) Dauge.

Berthelot, *Chemische Gleichgewichte. Phosphorsäure und Erdalkalichloride.* Vf. hat die sich zwischen der Phosphorsäure und den Alkaliphosphaten in Ggw. von Erdalkalichloriden abspielenden Rkk. untersucht. Die Arbeit zerfällt in zwei Abschnitte: 1. Phosphorsäure und Erdalkalichloride. — 2. Mono- und Dinatriumphosphat und Erdalkalichloride. Studiert wurden die Glieder:

$H_3PO_4 + BaCl_2 + NaOH$, $H_3PO_4 + BaCl_2 + 2NaOH$, $H_3PO_4 + BaCl_2 + 3NaOH$, $H_3PO_4 + 2BaCl_2 + 2NaOH$, $H_3PO_4 + 3BaCl_2 + 6NaOH$, $H_3PO_4 + CaCl_2 + nNaOH$, $H_3PO_4 + 2CaCl_2 + nNaOH + H_3PO_4 + MgCl_2 + nNaOH$, $NaH_2PO_4 + n\frac{BaCl_2}{2} + mNaOH$, $NaH_2PO_4 + nCaCl_2 + mNaOH$, $NaH_2PO_4 + \frac{MgCl_2}{2}$, $Na_2HPO_4 + n\frac{BaCl_2}{2}$, $Na_2HPO_4 + n\frac{CaCl_2}{2}$, $Na_2HPO_4 + n\frac{MgCl_2}{2}$.

Die Untersuchung ergab, daſs das Verhältnis zwischen 1 Molekül gebundener Phosphorsäure und der Anzahl Äquivalente der Erdalkalien, welche zusammen dieses Molekül in den Phosphatniederschlägen sättigen, zwischen zwei und vier Äquivalenten schwankt, je nach der Natur und dem relativen Mengenverhältnis der vorhandenen Körper (SS. und Basen, freie und gebundene, Erdalkalichloride etc.). Diese Schwankungen sind im übrigen eine Funktion der seit Beginn der Rk. verflossenen Zeit. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 5—20. [1/7.*].) DÜSTERBEHN.

R. C. Farmer, *Eine neue Bestimmungsmethode der hydrolytischen Dissociation.* (J. Chem. Soc. London **79**. 863—70. 3/7. — C. **1901**. II. 8. Birmingham. Univ.-Lab.) FAHRENHORST.

E. Schär, *Beobachtungsreihen über Veränderung physikalisch-chemischer Eigenschaften von verschiedenen Ferrisalzen bei Verdünnung mit Wasser oder mit Alkohol, sowie bei Erwärmung, bei Zusatz chemischer Reagenzien und bei Gegenwart von Haloidsalzen.* (Forts. von S. 9). — Enthält eine Zusammenstellung der vorgenommenen Verss. Vgl. hierüber Original. — (Arch. der Pharm. **239**. 340—53. 6/7.) v. SODEN.

Roberto Salvadori, *Vorlesungsversuche über das Prinzip der Erhaltung des Gewichts.* Den von OSTWALD (Grundlinien der anorganischen Chemie, Leipzig, 1900) vorgeschlagenen Vers. zur Demonstration des Prinzips von der Beständigkeit der Materie empfiehlt Vf. folgendermaſsen auszuführen: Man bringt ein Stückchen Phosphor in ein an einem Ende geschlossenes, wenig schmelzbares, 40 cm langes, 2—3 cm breites Rohr, zieht das offene Ende zu einer Spitze aus, zeigt, daſs, wenn man es unter Hg bringt, dieses nicht sofort eindringt, schmilzt das Rohr zu, wägt, erhitzt den Phosphor, wägt nach eingetretener Rk. und nach dem Erkalten wieder und weist darauf hin, daſs das Gew. dasselbe geblieben. Bricht man jetzt die Spitze des Rohres unter Hg ab, so ergieſst sich dieses sogleich in das Rohr. — Auch folgender Vers. ist empfehlenswert: Man bringt in ein widerstandsfähiges Rohr von den vorher beschriebenen Dimensionen etwas konz. HNO_3 und ein Glasröhrchen mit etwas Kupferpulver. Man schmilzt zu, wägt, mischt vorsichtig die HNO_3 mit dem Kupferpulver, und wägt nach beendeter Rk. und nach dem Abkühlen wieder. Man öffnet dann das Rohr vorsichtig wie bei einer Bestimmung nach CARIUS, wobei reichliche Stickoxyddämpfe entweichen. (Gaz. chim. ital. **31**. I. 400—1. 3/7. [November 1900]. Sassari. Königl. Techn. Inst.) ROTH.

R. Salvadori, *Noch über das Gesetz der Erhaltung des Gewichts (Vorlesungsversuch).* Noch geeigneter als der zuletzt beschriebene Vers. (vgl. vorst. Ref.) ist der folgende, in dem im eingeschmolzenen Rohr die B. des höchst voluminösen,

dichten, metallisch-glänzenden *Ammoniumamalgams* vorgeführt wird. Zu diesem Zweck verwendet Vf. ein 30 cm langes, etwa 1 cm breites, U-förmig gebogenes, widerstandsfähiges Rohr, schmilzt die beiden offenen Enden zu, nachdem man zuvor an den oberen Teil des Rohres ein etwa 8 cm langes, weniger als 1 cm breites Röhrchen angeschmolzen, giebt in den einen Arm des Rohrs etwa 2,5 cm hoch Natriumamalgam (bereitet aus 1 g Na und 130 g Hg), in den anderen ein gleiches Volum einer gesättigten NH_4Cl-Lsg., zieht das seitliche Röhrchen etwas aus, verbindet es mit einer Wasserluftpumpe und schmilzt nach Erzeugung eines gewissen Vakuums im Rohr das Röhrchen zu, wägt, kehrt dann das Rohr um, so daſs sich die beiden Substanzen mischen, wobei in wenigen Sekunden das ganze Rohr vom Ammoniumamalgam erfüllt ist, und wägt wieder. — Vf. empfiehlt, die angegebenen Verhältnisse inne zu halten, ferner auch das Rohr zu evakuieren, weil sonst unter Umständen durch den sich während der Rk. entwickelnden H ein Druck entstehen könnte, der die B. des Amalgams zu verhindern im stande ist. (Gas. chim. ital. **31**. I. 474—76. 3/7. [19/3]. Sassari. Königl. Techn. Inst.) Roth.

Anorganische Chemie.

E. Divers u. **M. Ogawa**, *Ammonium- und andere Imidosulfite. Ammoniumimidosulfit*, welches schon früher (Proceedings Chem. Soc. **16**. 113; C. **1900**. II. 10) von den Vff. bei der Zers. von Ammoniumamidosulfit erhalten wurde, kann man in reinem Zustand darstellen, indem man aus dem Rückstand zunächst mit 95%igem A. einige Verunreinigungen enfernt und dann das Imidosulfit mit 90%igem A. löst. Es bildet kleine, dünne, glänzende und etwas zerflieſsliche Prismen von schwachem Schwefelgeschmack, welche gegen Lackmus neutral sind. In W. ist es sll. u. zers. sich langsam. Beim Kochen mit HCl entsteht jedenfalls zunächst Amidoschwefelsäure und Ammoniumthiosulfat:

$$2NH(SO_2NH_4)_2 + H_2O = 2NH_2SO_3NH_4 + S_2O_3(NH_4)_2,$$

letzteres aber zers. sich unter B. von S. und SO_2.

Beim Erhitzen wird Ammoniumimidosulfit zum gröſsten Teil zers., und ein kleiner Teil findet sich neben Pyrosulfit im Sublimat. Der beim Erhitzen auf 150° hinterbleibende Rückstand besteht aus Schwefel, Sulfat u. Imidosulfat. Ammoniumimidosulfit giebt eine in HCl l. Fällung mit Ba-Salzen. Kaliumimidosulfit u. Bariumammoniumimidosulfit sind krystallinische, ll. Salze. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 163—64. 3/7.) Fahrenhorst.

E. Divers und **T. Haga**, *Nitrilosulfate*. Ammoniumnitrilosulfat kann nicht durch Sulfonierung von Ammoniak erhalten werden, da das durch Vereinigung von SO_3 und NH_3 gebildete Imidosulfat sich erst bei sehr hoher Temperatur zers., dann aber völlig gespalten wird. Der einzige Weg zur Darst. ist daher die Überführung eines Nitrits durch Sulfonierung zunächst in Hydroximidosulfat und dann in das Nitril. Das Ammoniumsalz hat die Zus. $4NH_3 + 3SO_3$, es ist ebenso wie das K-Salz schon von Fremy (1845) dargestellt worden. Ein K-Na-Salz, $SO_3Na \cdot N(SO_3K)_2$ wurde von Raschig (1887) erhalten. Natriumnitrilosulfat entsteht beim Einleiten von SO_2 in eine möglichst konz. Lsg. von Natriumnitrit (2 Mol.) und Natriumcarbonat (3 Mol.). Es bildet glänzende kurze Prismen mit $5H_2O$, ist sll., neutral zu Lackmus und sehr unbeständig. Löst man das Salz in einer konz., schwach alkal. Bariumchloridlsg., so entsteht eine zunächst flockige, dann krystallinisch und dicht werdende Fällung von Barium- oder Bariumnatriumnitrilosulfat. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 164. 3/7.) Fahrenhorst.

A. Gutbier, *Studien über das Tellur*. Die *Tellursäure* besitzt nicht, wie bisher

angenommen wurde, die Formel $H_2TeO_4 + 2H_2O$, sondern die Formel H_6TeO_6; dies ergab sich aus der Bestimmung der Gefrierpunkterniedrigung u. dem gesamten Verhalten der S., speziell beim Erhitzen. Sie krystallisiert nicht, wie man früher annahm, in monoklinen, sondern in Krystallen des hexagonal-rhomboidischen Systems; daneben besteht aber auch eine reguläre Modifikation. Die Leitfähigkeitsbestimmungen zeigten, daſs die Tellursäure nur eine äuſserst schwache S., etwa wie H_2S oder Blausäure, ist, die sich unter Benutzung eines Indikators nicht titrieren läſst. Mit der tellurigen S. hat sie die Unfähigkeit gemeinsam, Ester zu bilden, u. die Eigenschaft, von Hydrazin und dessen Salzen quantitativ zu Tellur reduziert zu werden. Mit Ag- und Pb-Nitrat bildet sie, entgegen der Angabe von Oppenheimer (J. pr. Chem. **71**. 270), keine Doppelsalze. — Die Salze der Tellursäure gehen durch Schmelzen in solche der tellurigen S. über; mittels des NH_4-Tellurats kann man qualitativ Na neben K erkennen. Tellursäure verbindet sich mit Anilin, wirkt aber auf Diamine oxydierend; die Tellurate der Erden lieſsen sich nicht krystallisiert erhalten. K-Tellurat existiert in zwei Modifikationen: $K_2TeO_4 + 5H_2O$ und $K_2TeO_4 + 2H_2O$; letzteres bildet mit K-Osmiat, $K_2OsO_4 + 2H_2O$, isomorphe Mischkrystalle. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2114—15. 6/7. [20/6.] Anorg.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule. München.) Stelzner.

A. Reychler, *Untersuchungen über die Oxyde des Chlors.* Zwecks Darst. einer wss. Lsg. von *Chlordioxyd*, ClO_2, gab Vf. in eine Krystallisierschale 220 g W. und in ein auf dem Wasser schwimmendes Schälchen 12 g $KClO_3$ und ein kaltes Gemisch von 44 ccm konz. H_2SO_4 und 10—11 ccm W., bedeckte die Krystallisierschale mit einem Glas, welches Eis enthielt, und überlieſs das Ganze einige Stunden sich selbst. Das sich entwickelnde ClO_2 wurde von dem W. absorbiert. — ClO_2 u. KOH reagieren in äquimolekularen Mengen durchaus nicht augenblicklich auf einander. Da das ClO_2 stets etwas freies Cl enthält, u. ein Teil des ClO_2 sich während der Einw. des KOH in seine Komponenten zers., so ist die Rk.:

$$2ClO_2 + 2KOH = KClO_2 + KClO_3 + H_2O$$

von den Nebenrkk.:

$$Cl_2 + 2KOH = KCl + KOCl + H_2O,$$
$$2ClO_2 = Cl_2 + 2O_2$$

begleitet. Mit einem Überschuſs von KOH verläuft die Rk. schneller, mit $KHCO_3$ an Stelle von KOH äuſserst langsam. — ClO_2 und Natriumsuperoxyd reagieren dagegen augenblicklich auf einander im Sinne der Gleichung:

$$2ClO_2 + Na_2O_2 = 2NaClO_2 + O_2.$$

In gleicher Weise verläuft die Rk. zwischen Na_2O_2 und den Halogenen:

$$Na_2O_2 + E_2 = 2NaE + O_2,$$

(E = Halogen und, wie aus dem Vorhergehenden sich ergiebt, auch = ClO_2). Ein NaOH-Gehalt des Na_2O_2 ruft die Nebenrk.:

$$2NaOH + J_2 = NaJ + NaOJ + H_2O$$

hervor. Da ein geringer Teil des J in Freiheit bleibt, so tritt anscheinend die dem nicht gebundenen J entsprechende Menge Na_2O_2 mit dem Hypojodid in Rk. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 659—65. 5/7.) Düsterbehn.

W. H. Sodeau, *Die Zersetzung von Chloraten. Teil IV. Die vermutete „mechanische“ Erleichterung der Zersetzung des Kaliumchlorats.* (J. Chem. Soc. London **79**. 939—43. 3/7. Woolwich. Royal Arsenal. Explosives Committee's Laboratory. — C. **1901**. II. 163.) Fahrenhorst.

Otto Ruff, *Flüssige Luft als Hilfsmittel bei chemischen Arbeiten.* — Vf. beschreibt die Darstellungsweise von flüssiger Luft (mit Abbildungen) und bespricht ihre Anwendung als Kühlmittel bei chemischen Rkk. — Um eventuell festzustellen, ob das *Radikal* NH_4 als solches bei sehr niedrigen Temperaturen existieren kann, wurde unter Kühlung von flüssiger Luft bei —95° eine gesättigte Lsg. von NH_4J in flüssigem 100%ig. NH_3 in einer zweischenkligen, unten zugeschmolzenen Glasröhre, in deren beide Enden Platindrähte eingeschmolzen waren, der Einw. des elektrischen Stromes unterworfen. Am positiven Pol schied sich wohl Jodstickstoff ab, am negativen Pol wurde dagegen nur H entw. (Zers. des NH_4 in $NH_3 + H$). — (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **11.** 277—88. 9/7. [6/7.*] Berlin.) v. SODEN.

C. Montemartini u. **U. Egidi**, *Studien über die Säuren des Phosphors. I. Geschwindigkeit der Hydratisierung der Metaphosphorsäure.* Die einbasische *Metaphosphorsäure* verwandelt sich in wss. Lsg. bekanntlich ohne B. von Zwischenprodd. und ohne Volumveränderung in die dreibasische *Orthophosphorsäure.* Die Hydratisierung vollzieht sich gemäfs der Gleichung:

$$HPO_3 + H_2O = H_3PO_4,$$

und man kann bei der verschiedenen Acidität der Ortho- und Metaphosphorsäuren durch einfache Bestimmung der Acidität der S. in der von MALY (Z. anal. Ch. **15.** 417) angegebenen Weise den Hydratisierungsgrad ermitteln. Derartig ausgeführte Bestimmungen — bezüglich der Einzelheiten derselben sei auf das Original verwiesen — haben nun ergeben, dafs die Hydratisierung der Metaphosphorsäure in verd. Lsg. eine Rk. erster Ordnung ist. Der Wert k der Geschwindigkeitskonstante nimmt mit der Konzentration der untersuchten Lsg. zu, und zwar nimmt Vf. an, dafs das in der Lsg. der Meta- wie der Orthophosphorsäure vorhandene Wasserstoffion einen katalytischen Einflufs auf den Gang der Rk. ausübt. Lsgg. von Metaphosphorsäure werden sich um so länger halten, je verd. sie, und je weniger sie von anderen SS. verunreinigt sein werden. (Gaz. chim. ital. **31.** I. 394—400. 3/7. [18/1.] Rom. Chem. pharmazeut. Univ.-Lab.) ROTH.

A. Astruc u. **J. Tarbouriech**, *Acidimetrie der Arsensäure.* In Ggw. von Methylorange wird 1 Mol. Arsensäure (ebenso wie die Phosphorsäure) durch 1 Mol. KOH, NaOH, NH_3 oder durch $^1/_2$ Mol. $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, sowohl in der Kälte, wie in der Wärme neutralisiert. In Ggw. von Phenolphtaleïn verbraucht 1 Mol. Arsensäure in der Kälte 2 Mol. eines Alkalis oder 1 Mol. eines Erdalkalis, in der Siedehitze ebenfalls 2 Mol. eines Alkalis, dagegen $1^1/_2$ Mol. eines Erdalkalis. Phosphorsäure dagegen verlangt bekanntlich in der Kälte in Ggw. von Phenolphtaleïn etwa 1,4 Mol. $Ca(OH)_2$ oder $Sr(OH)_2$ oder 1 Mol. $Ba(OH)_2$. Die acidimetrische Bestimmung der Arsensäure kann auch in Ggw. eines Erdalkalisalzes vorgenommen werden. Fügt man zur Lsg. der Arsensäure oder eines Mono- oder Dimetallsalzes derselben Erdalkalichlorid und überschüssige Alkalilauge hinzu und titriert darauf den Überschufs der letzteren mit S. zurück, so entsteht in der Kälte zunächst ein gelatinöser Nd. von Triarseniat, der jedoch, während die S. bis zum Verschwinden der rosa Färbung des Phenolphtaleïns zufliefst, allmählich in das krystallinische Diarseniat übergeht, während die Phosphorsäure unter den gleichen Bedingungen als Triphosphat gefällt wird. In der Siedehitze dagegen wird das gebildete Triarseniat wohl krystallinisch, verwandelt sich aber nicht in das Diarseniat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133.** 36—38. [1/7.*].) DÜSTERBEHN.

J. N. Collie, *Über die Zersetzung des Kohlendioxyds bei der Einwirkung der elektrischen Entladung bei niedrigen Drucken.* Kohlendioxyd wird durch den elektrischen Funken bei niedrigem Druck zers. unter B. von CO und O: $2CO_2 = 2CO + O_2$.

So wurden bei 5 mm Druck in 15 Sekunden 48%, in $^1/_2$—5 Minuten 58—60% und in 10 Minuten 63% des Gases zerstört. Bei 10, 3 und 1 mm Druck betrug die Zers. nach 10 Sekunden 32, 55 und 65%. Die Verss. wurden mit Platinelektroden ausgeführt. Aluminiumelektroden bewirkten eine stärkere, ein elektrodenfreies Rohr eine geringere Zers. Wurden die Platinelektroden aber zur Rotglut erhitzt, so trat Wiedervereinigung zwischen dem Kohlenoxyd und Sauerstoff ein, bis das Gas wieder aus reinem CO_2 bestand.

Während Kohlendioxyd gegen den elektrischen Funken sehr unbeständig ist, wird Kohlenoxyd auch bei längerer Einw. nicht verändert. Ein Gemenge von CO_2 und H liefert unter den gleichen Bedingungen in kleiner Menge Methan, welches wahrscheinlich durch Einw. von H auf CO entsteht. Formaldehyd konnte nicht entdeckt werden. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 168—69. 3/7.) FAHRENHORST.

James Dewar, *Bestimmung des Siedepunktes des flüssigen Wasserstoffs mit Hilfe von Wasserstoff- und Heliumgasthermometern.* (Ann. Chim. Phys. [7] **23**. 417 bis 432. Juli. — C. **1901**. I. 1192.) DÜSTERBEHN.

Em. Dufau, *Magnesiumaluminat.* Mittels elektrischen Ofens gelingt es, Monomagnesiumaluminat (Spinell), $Al_2O_3 \cdot MgO$, herzustellen. Man benutzt dazu eine innige Mischung von 200 g Thonerde und 100 g Magnesia bei 900 Ampères unter 45 Volts. Das Reaktionsprod. wird zunächst mit HNO_3 ausgekocht, vom Carbid durch Schlämmen in Methylenjodid oder dem KLEIN'schen Reagens getrennt, da es leichter ist wie das Aluminat. Zur Analyse mufs man letzteres mittels Kaliumbisulfat aufschliefsen. Das Monomagnesiumaluminat stellt durchsichtige Oktaeder von Quarzhärte vor, D^{15}. 3,57, wird nur schwer von HF, HCl u. H_2SO_4 angegriffen, ebensowenig von Chlor, Brom und Jod, dagegen in der Wärme von Fluor. Kohle reduziert es selbst bei der Temperatur des elektrischen Ofens nicht, Kalium- und Natriumhydroxyd zers. es in der Schmelze leicht, dagegen nicht die Carbonate derselben. Durch Metallzusätze bei der Darst. kann man dem künstlich hergestellten Prod. die Färbungen des natürlichen Spinells geben. CuO verleiht dabei dem Aluminat eine rotbraune Färbung. — Unter obigen Bedingungen liefsen sich Aluminate mit 2, 3 und 4 Mol. MgO auf 1 Mol. Al_2O_3 nicht gewinnen. (J. Pharm. Chim. [6] **14**. 25—27. 1/7. [5/6.*].) PROSKAUER.

J. Matuschek, *Über die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf die wässerige Lösung von rotem Blutlaugensalz.* Durch Einleiten von SO_2 in eine wss. Lsg. von rotem Blutlaugensalz erhält man nicht gelbes Blutlaugensalz, wie erwartet werden könnte, sondern bei gleichzeitiger Einw. des Lichtes eine Ausscheidung von Berliner Blau nach der Formel:

$$7[Fe_2(CN)_6 \cdot 6KCN] + 21SO_2 + 24H_2O =$$
$$2\{[Fe(CN)_6]_3 \cdot Fe_4\} + 21K_2SO_4 + 48HCN + 3O.$$

Bei Lichtabschlufs tritt eine Rk. nicht ein. Der Sauerstoff der Luft nimmt an der Rk. nicht Teil. Die Blausäure geht im Entstehungszustande bei Anwesenheit von SO_2 in Ameisensäure über, die sich durch den Geruch wahrnehmbar macht, während ein Geruch nach Blausäure nicht auftritt. (Chem.-Ztg. **25**. 587—88. 10/7. Trautenau.) WOY.

J. Matuschek, *Vergleichende Versuche über die Intensität der Lichteinwirkung auf wässerige Lösungen von rotem und gelbem Blutlaugensalz bei gleichem Eisengehalte.* (Vgl. S. 171 u. 332). Vf. hat die relative Geschwindigkeit der Zers. genannter Lsgg. bei verschiedenen Konzentrationsgraden und in verschiedenen Zeiträumen untersucht und gefunden, dass wss. Lsgg. von rotem Blutlaugensalz unter gleichen Bedingungen

am Lichte unter Ausscheidung von $Fe_2(OH)_6$ sich schneller zersetzen, als die Lsgg. gleichen Eisengehaltes von gelbem Blutlaugensalz. Bei rotem Blutlaugensalz bildeten sich durch die Lichteinw. auch Spuren von Berliner Blau. Bei fortschreitender Konz. roter Blutlaugensalzlsgg. scheint die B. des Eisenhydroxyds abzunehmen, die B. des Berliner Blaues zuzunehmen. (Chem.-Ztg. **25**. 601. 13/7. Trautenau.) Woy.

J. Matuschek, *Über die Einwirkung von schwefliger Säure auf gelbes Blutlaugensalz.* SO_2 reagiert auf gelbes Blutlaugensalz unter B. von Berliner Blau, doch nur unter dem Einfluſs des direkten Sonnenlichtes und bei Luftzutritt, während rotes Blutlaugensalz mit SO_2 sowohl beim Erwärmen als auch unter der Einw. des direkten Sonnenlichtes Berliner Blau bildet. (Chem.-Ztg. **25**. 612. 17/7. Trautenau.) Hesse.

V. Auger, *Über die Manganophosphate.* Zur Darst. einer dem Herrmann'schen Prod. $Mn_4P_6O_{21} \cdot 8H_2O$ (Pogg. Ann. **105**. 289) ähnlichen *Verbindung* $Mn_4P_6O_{21} \cdot 14H_2O$ verd. man die durch Erhitzen von 30 g Mangannitrat mit 100 g H_3PO_4 von 60° Bé. auf 210° gewonnene Lsg. auf 1000 ccm, setzt $^1/_2$ Vol. 95°/$_0$ig. A. zu u. läſst die Fl. auf dem Wasserbade bei 60—70° stehen. Es scheiden sich chamoisfarbene, rautenförmige Blättchen der erwähnten Zus. ab, die allem Anschein nach ein Pyrophosphat vorstellen. Die Lsg. in H_2SO_4 ist violett gefärbt und wird beim Verdünnen rot. Die gleichfalls violette Lsg. in H_3PO_4 scheidet nach einigen Minuten unter gleichzeitiger Entfärbung der Fl. ein grauweiſses, unl., wahrscheinlich mit dem Christensen'schen neutralen Phosphat $MnPO_4 \cdot H_2O$ (J. pr. Chem. [2] **28**. 20) identisches Salz ab. Die wss. violette Lsg. wird durch Alkali- und Erdalkaliacetate gefällt. — Das *Manganimetaphosphat*, MnP_3O_9, ist wasserfrei; es läſst sich bequem durch Mischen von 200 g P_2O_5 mit 100 g Mangandioxydhydrat, Erhitzen des Gemisches unter Rühren bis zum Festwerden und Schlämmen des Prod. rein darstellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 94—96. [8/7.*].) Düsterbehn.

Henri Moissan, *Neue Behandlung des Niobits; Darstellung und Eigenschaften der Niobiumschmelze.* Zur Darst. der *Niobsäure* wurde fein pulverisierter Niobit amerikanischen Ursprungs (83,20°/$_0$ Niob- und Tantalsäure, 7,58°/$_0$ Fe, 3,82°/$_0$ Mn und etwas SiO_2) mit Zuckerkohle gemischt 7—8 Minuten im elektrischen Ofen durch einen Strom von 1000 Amp. und 50 Volt erhitzt, wobei sich das gesamte Mn u. der gröſste Teil des Fe u. Si verflüchtigte, die Schmelze in reiner Fluſssäure unter Zusatz von etwas HNO_3 gel. u. die filtrierte Lsg. mit $KF \cdot HF$ behandelt. Es scheidet sich hierbei ein Nd. von Kaliumfluotantalat u. -fluoxyniobat ab, der nach dem Verf. von Marignac getrennt wurde. Das durch mehrfaches Umkrystallisieren gereinigte Kaliumfluoxyniobat wird sodann in Niobsäure verwandelt.

Wird ein der Formel $Nb_2O_5 + 5C = 2Nb + 5CO$ entsprechendes Gemisch von 82 Tln. Niobsäure und 18 Tln. Zuckerkohle im elektrischen Ofen 3 Minuten durch einen Strom von 600 Amp. u. 50 Volt erhitzt, so entsteht eine geschmolzene M. von metallischem Bruch, welche Glas und Quarz ritzt und erst oberhalb 1800°, also nicht im Sauerstoffgebläse, schm. Diese *Niobiumschmelze* enthielt eine geringe Menge (2,5—3,4°/$_0$) Kohlenstoff chemisch gebunden, dagegen keinen freien Graphit. Sie wird durch SS. kaum, durch Wasserdampf selbst bei Rotglut nicht angegriffen, verbrennt leicht im O-Strom zu einer festen S. u. besitzt gleichzeitig sehr auffällige reduzierende Eigenschaften. Das Gesamtbild der Rkk. entfernt das Nb von den Metallen und nähert es dem Bor und Silicium. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 20—25. [1/7.*].) Düsterbehn.

Organische Chemie.

W. A. Bone und **D. S. Jerdan**, *Die direkte Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff. Teil II.* Vff. haben früher (J. Chem. Soc. London **71**. 41; C. **97**. I. 24) gezeigt, dafs Kohlenstoff und Wasserstoff sich bei 1200° vereinigen unter B. eines gesättigten KW-stoffes, und dafs ein solcher ebenfalls entsteht, wenn ein elektrischer Lichtbogen in einer Wasserstoffatmosphäre zwischen Kohlenspitzen übergeht. Im letzteren Falle schreitet die B. so lange fort, bis zwischen dem gesättigten KW-stoff, dem zugleich entstehenden Acetylen, Wasserstoff u. Kohlenstoffdampf ein bestimmtes Gleichgewicht erreicht ist. Vff. haben nun die in beiden Fällen gebildeten gesättigten KW-stoffe isoliert und gefunden, dafs bei der Einw. von H auf festen Kohlenstoff bei 1200° nur Methan entsteht, im Lichtbogen dagegen neben Methan auch Äthan sich bildet. Letztere beiden Verbb. werden gleichzeitig und in bestimmtem Verhältnis erzeugt, so lange, bis ein gewisser Gleichgewichtszustand erreicht ist. Und zwar ist der Gehalt des Gasgemisches an den verschiedenen KW-stoffen, wenn dieses Gleichgewicht eingetreten ist, folgender:

Wasserstoff	90—91%	Methan	1,25%
Acetylen	8—9 „	Äthan	0,25%

(Proceedings Chem. Soc. **17**. 162—63. 3/7.) FAHRENHORST.

W. A. Bone und **D. S. Jerdan**, *Die Zersetzung von Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen. Vorläufige Mitteilung.* Vff. haben die Zers. von KW-stoffen bei ca. 1150°, und zwar zunächst die des Acetylens und Methans studiert und sehen sich durch die kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 596) über den gleichen Gegenstand veröffentlichte Arbeit von IPATIEW veranlafst, ihre Resultate mitzuteilen. Da bei direkter Vereinigung von C und H bei 1200° nur Methan entsteht, scheint jeder KW-stoff bei dieser Temperatur schliefslich unter B. von C, H und CH_4 zers. zu werden. Die Zers. der untersuchten Gase wurde in einem luftleeren glasierten Porzellanrohr ausgeführt, welches in seiner ganzen Länge auf ca. 1150° erhitzt wurde und mit einem Mantel versehen war, um die Ofengase abzuhalten.

Acetylen wird so schnell zers., dafs nach einer Minute nur noch 10%, nach 5 Minuten nur noch Spuren vorhanden sind. In der ersten Zeit bilden sich beträchtliche Mengen Methan, welches später wieder, wenn auch nicht vollständig, in seine Elemente zerlegt wird. Weder Bzl., noch Äthylen werden gebildet, und nach dem Verschwinden des Acetylens besteht das Gasgemenge nur aus H und CH_4. Kohlenstoff scheidet sich in der ersten Zeit der Zers. infolge der schnellen Zerstörung des Acetylens als Lampenrufs, später in einer der Gaskohle ähnelnden Form aus. Die Zus. des aus Acetylen erhaltenen Gasgemenges nach verschiedenen Zeiten wird durch folgende Tabelle dargestellt:

Zeit:	1 Min.	5 Min.	15 Min.	1¼ Stde.	3 Stdn.
Acetylen	10%	Spur	Nichts	Nichts	Nichts
Methan	16 „	21,5%	16%	7,75%	3%
Wasserstoff	74 „	88,5 „	84 „	92,25 „	97 „

Methan zers. sich bei 1150° schneller, als man bisher annahm. Der Kohlenstoff scheidet sich an den Wänden des Rohrs in Form von „Gaskohle“ ab. In keinem Stadium der Zers. werden Acetylen, Äthylen oder andere ungesättigte KW-stoffe gebildet. Auch gesättigte KW-stoffe aufser CH_4 konnten nicht entdeckt werden. Die Zers. des Methans wird durch folgende Tabelle dargestellt:

Zeit:	5 Min.	15 Min.	30 Min.
Methan	37,5%	12,25%	6,6%
Wasserstoff	62,5 „	87,75 „	93,4 „

Vff. beabsichtigen, die Unterss. auf andere KW-stoffe und andere Temperaturen auszudehnen. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 164—66. 3/7.) Fahrenhorst.

T. E. Thorpe u. **J. Holmes**, *Über das Vorkommen von Paraffinen im Tabaksblatt.* Vff. haben in dem PAe.-Auszug amerikanischer Tabake zwei KW-stoffe entdeckt, und zwar *Hentriakontan*, $C_{31}H_{64}$, F. 67,8—68,5° und *Heptakosan*, $C_{27}H_{56}$, F. 59,3—59,8°. Sie sind in ungefähr gleichen Mengen, und zwar zu ca. 1‰ vorhanden. Den F. der aus verschiedenen Tabaken gewonnenen Mischungen beider Paraffine fanden Vff. zu 63—65°. Sie glauben daher, dafs die von Kissling (Ber. Dtsch. chem Ges. **16**. 2432) aus Kentucky-Tabak extrahierte weifse Substanz vom F. 63°, welches er für Melissinsäuremelissylester hielt, und die von ihm im Tabaksrauch aufgefundene Verb. vom F. 64,5° identisch sind mit der Mischung des Hentriakontans und des Heptakosans. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 170—71. 3/7.) Fahrenhorst.

G. S. Newth, *Eine Laboratoriumsmethode zur Darstellung von Äthylen.* (J. Chem. Soc. London **79**. 915—17. 3/7. — C. **1901**. II. 177. London. Royal College of Science.) Fahrenhorst.

Paul Sabatier u. **J. B. Senderens**, *Wirkung verschiedener fein verteilter Metalle auf das Äthylen u. Acetylen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 678—84. 5/7. — C. **97**. I. 801; II. 257; **1900**. I. 504; II. 465. 528.) Düsterbehn.

F. Garelli u. **V. Bassani**, *Kryoskopische Versuche mit Methylenjodid.* Vff. benutzten zu ihren Verss. ein durch Behandlung mit geschm. Alkali und durch Dest. gereinigtes *Methylenjodid*, F. 4°, D. 3,327; die Bestimmungen selbst wurden in gewöhnlicher Weise im Beckmann'schen App. ausgeführt, doch verwandten Vff. wegen der Veränderlichkeit des Methylenjodids am Licht zweckmäfsig Röhrchen aus rotem Glas. Gewisse Schwierigkeiten bot die Bestimmung des E. des Methylenjodids, da es äufserst langsam krystallisiert. Auf Grund der Verss. mit *Äthylenbromid*, *Benzol* und *Jod* nehmen Vff. als kryoskopische Konstante des Methylenjodids 140 an. Für *Schwefel* ergiebt sich in Methylenjodid das Molekulargewicht zu S_8, in Übereinstimmung mit den für S in Bzl.-, CS_2- etc. Lsgg. gefundenen Zahlen, für *Zinnjodid*, *Arsenjodid*, *Quecksilberjodid* und *Antimontrijodid* zu SnJ_4, AsJ_3, HgJ_2 und SbJ_3. Verss. mit Selen, Methylenchlorid und Methylenbromid ergaben keine positiven Resultate. (Gaz. chim. ital. **31**. I. 407—16. 3/7. [8/2.] Ferrara. Chem. Univ.-Lab.) Roth.

E. Wedekind u. **J. Haeussermann**, *Über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Äthyläther.* Bei einer Reihe von Verss., welche die direkte Abspaltung von HCl aus Säurechloriden bezweckten, haben die Vff. beobachtet, dafs bei Anwendung von Ä. als Verdünnungsmittel letzterer mehr oder weniger an der Rk. teilnimmt, wenn die Umsetzung bei Ggw. von wasserfreiem $FeCl_3$ vorgenommen wird; es bildet sich der Äthylester der betreffenden S. nach folgendem Schema:

$$R\cdot COCl + C_2H_5\cdot O\cdot C_2H_5 = R\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + C_2H_5Cl.$$

Auf diese Weise entstanden Phenylessigsäureäthylester u. Isovaleriansäureäthylester in geringer Ausbeute, *Benzoësäureäthylester* dagegen zu fast 50% der Theorie. Auch in Ggw. von tertiären Basen liefern Säurechloride in äther. Lsg. Äthylester. Äther kann also in Ggw. von $FeCl_3$, $AlCl_3$, $ZnCl_2$, sowie tertiären Aminen nicht als indifferentes Lösungsmittel gelten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2081—82. 6/7. [26/6.] Tübingen. Univ.-Lab.) Prager.

J. **Bonnefoi**, *Verbindungen der Haloidsalze des Lithiums mit Ammoniak und den Aminen*. Es handelt sich um eine sehr ausführliche Zusammenstellung einer Reihe von Arbeiten, über die zum gröfsten Teil bereits an anderer Stelle (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 771; **127**. 367. 516; **129**. 1257; **130**. 1394; C. **97**. I. 962; **98**. II. 749. 970; **1900**. I. 282; II. 16) referiert worden ist. Nachzutragen ist folgendes. — *Verbindung* $LiCl \cdot NH(CH_3)_2$, weifse, sehr voluminöse M., molekulare Lösungswärme bei 11° +9,242 Cal., Bildungswärme +13,820 Cal.; molekulare Lösungswärme des *Dimethylamins* bei 20° +14,635 Cal. — *Verbindung* $LiCl \cdot N(CH_3)_3$, weifse M., molekulare Lösungswärme bei 11,3° +7,603 Cal., Bildungswärme +13,774 Cal. — *Verbindung* $LiCl \cdot NH(C_2H_5)_2$, gleicht der Verb. des LiCl mit Dimethylamin, molekulare Lösungswärme bei 15° +13,509 Cal., Bildungswärme +10,638 Cal. — *Verbindung* $LiCl \cdot N(C_2H_5)_3$, weifse, poröse M., molekulare Lösungswärme bei 15° +16,350 Cal., Bildungswärme +10,887 Cal. — Weiter liefert LiCl mit Propylamin, Isopropylamin, Butylamin, Isobutylamin, Amylamin und Hexylamin je 3 Verbb., und zwar mit 1,2 u. 3 Mol. Base, mit Anilin 2 Verbb., eine solche mit 1 Mol. u. eine mit 2 Mol. Base.

Im Verlauf seiner Arbeit bestimmte Vf. folgende, bis jetzt noch nicht bekannte, physikalische Konstanten: Die Lösungswärme des gasförmigen Methylamins, Dimethylamins, *Propylamins* (+13,029 Cal.), *Isopropylamins* (+13,38 Cal.), *Butylamins* (+13,45 Cal.), *Isobutylamins* (+13,66 Cal.) und *Hexylamins* (+13,85 Cal.), ferner die spezifische Wärme des flüssigen Propylamins (+46,21 Cal.), Isopropylamins (+54,2 Cal.), Butylamins (+46,325 Cal.), Isobutylamins (+53,92 Cal.), und Hexylamins (+63,63 Cal.), die Verdampfungswärme des flüssigen Propylamins (+6,879 Cal.), Isopropylamins (+6,72 Cal.), Butylamins (+8,20 Cal.), Isobutylamins (+7,66 Cal.) u. Hexylamins (+8,15 Cal.) und die Lösungswärme des flüssigen Isopropylamins (+6,66 Cal.), Butylamins (+5,25 Cal.) und Hexylamins (+5,70 Cal.). (Ann. Chim. Phys. [7] **23**. 317—78. Juli.) DÜSTERBEHN.

Louis Henry, *Wirkung der Säurechloride auf das Methanal*. Bezugnehmend auf die Abhandlung von DESCUDÉ (S. 269) erinnert Vf. an seine in den Bull. Acad. roy. Belgique **1900**. 48. (C. **1900**. I. 1122) erschienene Abhandlung: „Über einige Rkk. des Methanals". Er hat die Einw. von Acetylchlorid auf Polyoxymethylen, bei der das *Methylenchloracetat*, $Cl \cdot CH_2 \cdot C_2H_3O_2$, entsteht, in Ggw. von $ZnCl_2$ wiederholt und den aufserordentlich günstigen Einflufs dieser Substanz auf den Verlauf der Rk. bestätigt. Ebenso reagiert Benzoylchlorid, welches bei Abwesenheit von $ZnCl_2$ auf das Polyoxymethylen nicht wirkt, bei Ggw. desselben sehr lebhaft; das Reaktionsprod., das *Methylenchlorbenzoat*, $Cl \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$, erstarrt im Kältegemisch leicht und siedet bei 200° unter Zers. in seine Komponenten. (C. r. d. l'Acad des sciences **133**. 96—98. [8/7.*].) DÜSTERBEHN.

Marcel Delépine, *Untersuchungen über die Acetale*. (Ann. Chim. Phys. [7] **23**. 378—416. Juli. — C. **1900**. II. 1150. 1261; **1901**. I. 611. 931. 1038. 1146.) DÜSTERBEHN.

H. Pauly und **Hans von Berg**, *Überführung von α,β-ungesättigten Ketonen in Diketone*. Wie PAULY u. LINK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 500; C. **1900**. I. 660) gezeigt haben, läfst sich das Mesityloxyd, $(CH_3)_2C:CH \cdot CO \cdot CH_3$, in Acetylisobutyryl, $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$, umwandeln, indem man das Mesityloxyddibromid mittels alkoh. Kali in Monobrommesityloxyd überführt, aus letzterem u. K-Acetat Acetoxymesityloxyd darstellt und dieses mit 10%iger Schwefelsäure verseift, wobei an Stelle des zu erwartenden Oxymesityloxyds das isomere Acetylisobutyryl entsteht. — Diese Reaktionsfolge wurde jetzt auf das nächst niedere Homologe des Mesityloxyds, das *Äthylidenaceton*, $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$, übertragen. Die Darst. dieses Ketons (CLAISEN, LIEBIG's Ann. **306**. 324; C. **99**. II. 31) läfst sich verbessern, wenn man

folgendes beachtet. Das als Ausgangsmaterial dienende *Hydroacetylaceton*, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (aus Aceton u. Acetaldehyd), verbindet sich mit $CaCl_2$; zum Trockenen der äther. Lsg. verwendet man daher zweckmäfsig Na-Sulfat. Die Wasserabspaltung vollzieht sich besser als mit Essigsäureanhydrid, wenn man das Ketol mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. entwässerter Oxalsäure 1—2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. — Das *Äthylidenacetondibromid*, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot CH_3$, ist sehr unbeständig und liefs sich nicht rein erhalten. Mit alkoh. Kali lieferte es *Bromäthylidenaceton*, $CH_3 \cdot CH : CBr \cdot CO \cdot CH_3$; fl.; Kp_{16}. 68°. — Dieses gab mit K-Acetat *Acetoxyäthylidenaceton*, $CH_3 \cdot CH : C(O \cdot COCH_3) \cdot CO \cdot CH_3$; das Prod. war jedoch mit höher u. niedriger sdd. Substanzen verunreinigt, die seine Reindarst. erschwerten; es wurde deshalb direkt mit Schwefelsäure verseift u. das entstehende *Acetylpropionyl*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$ (v. Pechmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1412) aus dem sich bildenden Gemisch mittels Bisulfit abgeschieden. — Das aus dem *Benzalaceton*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$, in analoger Weise erhältliche Monobromderivat tauschte das Halogenatom nur unter gleichzeitiger tiefergreifender Veränderung des Moleküls gegen den Essigsäurerest aus. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2092—93. 6/7. [25/6.] Chem. Inst. d. Univ. Bonn.) Stelzner.

F. Leteur, *Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf Acetylaceton.* Beim Einleiten von H_2S in eine Lsg. von 20 g Acetylaceton in 100 ccm konz. HCl erhielt Vf. in 20 Stunden eine reichliche Menge eines krystallinischen Nd., der mit konz. HCl gewaschen, über H_2SO_4 und KOH getrocknet und darauf der Wasserdampfdest. unterworfen wurde. Der nicht flüchtige Anteil, ein *Dimeres des Pentandithion-2,4*, krystallisierte aus A. und Ä. in langen, triklinen Prismen von der Zus. $(C_5H_8S_2)_2$, F. 162—163,5°, beginnt bereits vorher zu sublimieren, sll. in h., wl. in k. A., l. in Methylalkohol, Ä., CCl_4, unl. in W. 100 Teile absoluten A. lösen bei 20,5° 2,13 Teile, 100 Teile 95 %ig., A. nur 1,62 Teile. — Der mit Wasserdämpfen flüchtige Anteil ist ein Gemisch mehrerer Körper, aus dem Vf. durch fraktionierte Krystallisation aus A. eine Verb. vom F. 108—109° isolieren konnte, über die er später näheres berichten wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 48—49. [1/7.*].) Düsterbehn.

Walther Dilthey, *Trockene Destillation fettsaurer Salze.* Die Dest. von *Calciumisovalerianat* ergab zunächst ein *Gasgemisch*, das hauptsächlich *Butylene*, vorwiegend *Isobutylen*, daneben deutlich nachweisbare Mengen *Propylen*, wenig *Äthylen*, ferner CO_2, CO, H, CH_4 und C_2H_6 enthielt. In den flüssigen Rk.-Prodd. fanden sich hauptsächlich *Valeral*, *Methylisobutylketon*, ein *Keton* $C_7H_{14}O$, vielleicht ein in der Isobutylgruppe methyliertes Methylisobutylketon, *Valeron*, ein mit Valeron isomeres *Keton* und schliefslich beträchtliche Mengen *höherer Ketone*, die wohl durch Einw. der Olefine auf die niedrigeren Ketone entstanden sind. Der oft als Begleiter des Valerals beobachtete ungesättigte Aldehyd $C_{10}H_{18}O$, der von Kohn (Monatshefte f. Chemie **17**. 126; C. **96**. I. 992) als *α-Isopropyl-β-isobutylakrolein*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : C[CH(CH_3)_2](CHO)$, erkannt worden, konnte nicht aufgefunden werden. Dagegen liefs sich in dem von Williamson (Liebig's Ann. **81**. 86) erhaltenen Destillationsprod. von Kaliumisovalerianat und Natriumacetat *Methylisobutylketon* nachweisen, obwohl dasselbe keineswegs ausschliefslich entsteht.

Experimentelles. Dest. von Calciumisovalerianat zur annähernd quantitativen Bestimmung der verschiedenen Prodd. 100 g Kahlbaum'schen Calciumisovalerianats wurden mittels eines Metallbades aus einem starkwandigen Destillationskolben in mäfsigem Tempo destilliert, die Zers. der Salze begann bei ca. 400° und war etwa bei 600° zu Ende. Die flüssigen Prodd. wurden in einer Bunsen'schen Waschflasche gesammelt, während die Gase nach Waschung mit starker KOH 50 ccm in drei Röhren verteilte und auf 0° abgekühlte konz. H_2SO_4,

sodann 80 g Brom passierten und schliefslich nach Verdrängung der Luft in einem Gasometer aufgefangen wurden. Zur Analyse der Gase wurde das CO mit alkal. Kupferoxydulsalzlsg., der H durch Überleiten über erhitztes Palladium, CH_4 und C_2H_6 durch Explosion mit O u. Luft bestimmt. Das Gasgemisch enthielt — allerdings ändert sich seine Zus. mit den Destillationsbedingungen — 23 % CO, 23,4 % H, 32,97 % CH_4 und 20,61 % C_2H_6. Von den Olefinbromiden wurden zunächst durch fraktionierte Dest. im Vakuum *zwei isomere Tribrombutane*, $C_4H_7Br_3$, Kp_{18}. 101—102° und Kp_{18}. 118—120°, isoliert, die sich in ein Tetrabromid nicht überführen liefsen. Die Bromide, Kp. 137—153°, Kp_{18}. 40—51°, wurden mittels alkoholischem Kali zunächst in Monobromüre übergeführt, diese weiter als *Jodallylendijodid*, $CH_2 \cdot CJ : CJ_2$, aus Äther gelbe, im braunen Exsikkator sich monatelang unverändert haltende Masse, und als *Bromisocrotyl*, $(CH_3)_2C : CHBr$, identifiziert. In der Fraktion, Kp. 140—142°, der Dibromide war danach neben *Propylenbromid* hauptsächlich *Isobutylenbromid*, in der Fraktion 142—154° neben wenig *Pseudobutylen*- ebenfalls hauptsächlich *Isobutylendibromid* vorhanden. Die Olefinmonobromüre, Kp_{18}. 84—96°, ergaben ein Gemisch von *Tetrabrompseudobutan*, $CH_3 \cdot CBr_2 \cdot CBr_2 \cdot CH_3$, F. 237°, und *Tetrabromisobutan*, $(CH_2)_2CBr \cdot CBr_3$. Letzteres, aus KAHLBAUM'schem Isobutylendibromid dargestellt, schm. bei 217°. Aus dem trockenen Ketonaldehydgemisch wurden durch fraktionierte Dest., Kp. 60—165°, und durch Behandlung mit Semicarbazid die *Semicarbazone* von *Methylisobutylketon*, $C_7H_{15}ON_3$, F. 128—129°, u. von einem wohl in der Isobutylgruppe methylierten *Keton*, $C_8H_{17}ON_3$, F. 123°, sowie ferner zwei isomere *Semicarbazone* des *Valerons*, $C_{10}H_{21}ON_3$, F. 106—107°, resp. 108—109°, weifse Nadeln, unl. in k. W., isoliert, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Ä. unterschieden. In der Ketonfraktion, Kp. 170—180°, fand sich auch noch *Valeron* in Form seines *Semicarbazons*, $C_{10}H_{21}ON_3$, F. 108—109°.

Zur Vergleichung hat Vf. noch einige Ketonsemicarbazone dargestellt, die bei den niederen Ketonen einfach durch Schütteln des Ketons mit durch Soda neutralisiertem Semicarbazid in wss. Lsg. erhalten wurden. — *Methyläthylketonsemicarbazon* (vergl. SCHOLTZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 611; C. **96**. I. 917), aus Lg.-Bzl. schöne, oft zentimeterlange, farblose Nadeln, F. 135—136°. — *Diäthylketonsemicarbazon*, aus Bzl. farblose, feine Nadeln, $C_6H_{13}ON_3$, bei 139° zu einem klaren Glase schm. — *Dipropylketonsemicarbazon*, aus Bzl. feine verfilzte Nädelchen, F. 133°, l. in h. W. — *Äthylisobutylketonsemicarbazon*, aus A. auf Zusatz von W. farblose, glänzende Blättchen, F. 143°, wl. in k. W. — *Methylisobutylketonsemicarbazon*. Das betreffende Keton wurde im Gegensatz zu den bisher benutzten Ketonen vom Vf. selbst dargestellt, einmal durch Spaltung des *Isopropylacetessigesters* mit Barythydrat und W., ferner durch Dest. von 135 g eines innigen Gemisches gleicher Mol. *Kaliumisovalerianat* + *Natriumacetat*. In letzterem Falle erhielt Vf. bei etwa 5-stündiger Dest. bei 250—550° 20 g Ketongemisch, 11 g Butylene, 1 g Isopropylalkohol, 4 g Dibromide, Kp. 128—141°, u. ca. 12 l Gas, bestehend aus 27,4 % CO, 34,6 % H u. 37,8 % CH_4. Das Destillat des Ketongemisches enthielt hauptsächlich *Methylisobutylketon*, Kp. 114—116°, dessen *Semicarbazon* aus Ä. in anscheinend tetragonalen Prismen, F. 129—130°, krystallisiert.

Über α-Isopropyl-β-isobutylakroleïn, $C_{10}H_{18}O$. Zur Erkennung dieses aus Valeraldol durch Wasserabspaltung entstehenden Aldehyds kann seine Oxydation in folgender Weise vorgenommen werden: 10 g des Aldehyds wurden mit einem pulverisierten Gemisch von 20 g Ätzkali und 20 g Kalk kurze Zeit am Rückflufskühler auf 190° erhitzt, nach dem Erkalten in W. gegossen, mit Ä. gewaschen, mit HCl angesäuert und ausgeäthert. Die erhaltene S. erwies sich identisch mit der auch von KOHN (l. c.) bei der Oxydation des Aldehyds erhaltenen *α-Isopropyl-β-isobutylakrylsäure*, Kp_{11}. 135°. Von *Isobuttersäure* und *Isovaleriansäure* waren nur

Spuren enstanden. — Ein krystallinisches *Semicarbazon* des *Aldehyds* $C_{10}H_{18}O$ liefs sich **nicht** erhalten, dagegen gewann Vf. durch Behandlung von 1 Mol. des Aldehyds mit 1 Mol. mit Na_2CO_3-Lsg. neutralisiertem Amidoguanidinchlorhydrat, Durchschütteln des in Ä. gel. Rk.-Prod. mit einer k. gesättigten Pikrinsäurelsg. nach dem Verdunsten des Ä. ein *Produkt* der Zus. $C_{17}H_{25}O_7N_7$, aus A. kleine gelbe Nädelchen, die durch SS. beim Erwärmen gespalten werden. (Ber. Dtsch. chem Ges. **34**. 2115—25. 6/7. [9/6]. Chicago. Chem. Univ.-Lab.) ROTH.

Edgar Wedekind, *Über die Gewinnung von Säureanhydriden mit Hilfe von tertiären Aminen.* Bei der B. von Säureanhydriden aus den entsprechenden Säurechloriden unter Mitwirkung von tertiären Aminen hat man bisher die intermediäre Entstehung von Additionsprodd. zwischen Chlorid und tertiärer Base angenommen. Solche quaternären Ammoniumverbb. sind aber bisher nicht isoliert worden, und der Vf. hat sich überzeugt, dafs starke Säurehalogenide mit starken tertiären Aminen zwar lebhaft reagieren, hierbei jedoch einfach die halogenwasserstoffsauren Salze der Amine gebildet werden. Der Verlauf der Rk. zwischen Säurehalogenid und Tertiärbasen unter Mitwirkung von W. wird vom Vf. so erklärt, dafs zunächst ein Teil des Halogenids in die entsprechende S., bezw. deren Aminsalz verwandelt wird, worauf Umsetzung mit unverändertem Haloid im Sinne der SCHOTTEN-BAUMANN'schen Rk. erfolgt. Man kann andererseits auch annehmen, dafs zuweilen — namentlich in konz. Lsgg. — die Anhydridbildung erst nach erfolgter Halogenwasserstoffentziehung auf Zugabe von W. erfolge entsprechend dem Schema:

$$2(R_1R_2)CH\cdot CO\cdot Hlg \longrightarrow 2(R_1R_2)\underset{|}{C}\cdot\underset{|}{CO} \xrightarrow{H_2O} [(R_1R_2)CH\cdot CO]_2O.$$

Der Vf. erhielt *Isobuttersäureanhydrid*, $C_8H_{14}O_3$, durch Rk. zwischen Isobutyrylchlorid und Pyridin in Ä. und späteren Zusatz von schwefelsäurehaltigem W. — *Isovaleriansäureanhydrid*, $C_{10}H_{18}O_3$, wurde aus Isovalerylchlorid und Tripropylamin in feucht-ätherischer Lsg. dargestellt. — *α-Brompropionsäureanhydrid*, $(CH_3\cdot CHBr\cdot CO)_2O$, (aus α-Brompropionsäurebromid u. Pyridin in Ä.) zeigte den Kp_{10}. 113—124°. — *Zimmtsäureanhydrid*, $(C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO)_2O$, entsteht durch Digestion von Zimmtsäurechlorid mit Pyridin und Behandeln der entstehenden festen Masse mit W. — Bei der Einw. von Phenylacetylchlorid auf tertiäre Basen wurde neben *Phenylessigsäureanhydrid*, $(C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO)_2O$, u. anderen Verbb. *Diphenylaceton*, $(C_6H_5\cdot CH_2)_2CO$, erhalten, dessen *Semicarbazon*, $C_{16}H_{17}ON_3$, aus absol. A. in Spiefsen vom F. 145 bis 146° krystallisiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2070—77. 6/7. [18/6.] Tübingen. Univ.-Lab.) PRAGER.

Wilhelm Traube u. **Erich Lehmann**, *Über das Verhalten der Alkylenoxyde zu Malonester und Acetessigester.* Wie die Vff. bereits kurz (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 720; C. **99**. I. 920) mitgeteilt haben, vereinigt sich Äthylenoxyd mit Na-Malonester zum β-Oxyäthylmalonester, welcher alsbald unter Abspaltung von A. in den *Carbobutyrolaktoncarbonsäureäthylester* (FITTIG, ROEDER, LIEBIG's Ann. **227**. 19) übergeht:

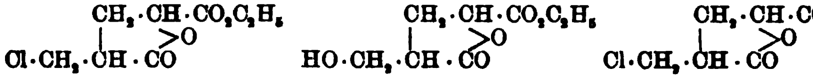
$$\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!\!>O + CH_2(CO_2C_2H_5)_2 = \begin{matrix}CH_2\cdot OH\\|\\CH\cdot CH(CO_2C_2H_5)_2\end{matrix} =$$

$$\begin{matrix}CH_2-O\\|\\CH_2-CH\cdot COOC_2H_5\end{matrix}\!\!>CO + C_2H_5\cdot OH.$$

Die Rk. wird am besten wie folgt ausgeführt: Eine Lsg. von 10 g Na in A. wird mit 72 g Malonester vermischt, abgekühlt, bis sich das Na-Salz vollständig abgeschieden hat, u. nun mit einer alkoh. Lsg. von 20 g Äthylenoxyd langsam vermischt; läfst man durch Kühlen die Temperatur nicht über 40—50° steigen, so fällt nach

einiger Zeit das Na-Salz, $C_7H_9O_4Na$, in Blättchen aus. Dasselbe liefert beim Zerlegen mit verd. Schwefelsäure den freien Ester als farb- und geruchloses Öl vom Kp_{15}. 175°. — Mit viel alkoh. Ammoniak erstarrt der Ester zum *Oxäthylmalonsäurediamid*, $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2$; Nadeln. — Ag-Salz der Oxäthylmalonsäure, $C_5H_6O_5Ag_2$. Krystalle aus W. — Analog dem Äthylenoxyd reagiert auch das *Epichlorhydrin*, $Cl \cdot CH_2 \cdot \overset{O}{CH - CH_2}$, mit Methylenverbb. (vgl. HALLER, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 564); mit Na-Malonester vereinigt es sich zum Na-Salz des *δ-Chlor-γ-valerolakton-α-carbonsäureäthylesters*, $C_8H_{10}O_4ClNa$; Blättchen aus A.; F. 172° unter Zers.; liefert mit verd. Schwefelsäure den freien Ester (I.) als schwach riechendes Liquidum vom Kp_{12}. 180—182° und D^{15}. 1,274. — Von alkoh. Ammoniak wird der Ester in *γ-Chlor-β-oxypropylmalonsäurediamid*, $Cl \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2$ (F. 117—118°), von Hydrazinhydrat in *γ-Chlor-β-oxypropylmalonsäureäthylesterhydrazid*, $Cl \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(COOC_2H_5)(CO \cdot NH \cdot NH_2)$ (Nadeln aus A.; F. 129°), übergeführt. — Zur Umwandlung in den *δ-Oxy-γ-valerolakton-α-carbonsäureäthylester* (II.) wurde der Ester I. zwei Stunden mit 3 Mol.-Gew. alkoh. Natronlauge + W. gekocht, die Lsg. dann eingedampft, der Rückstand einige Minuten mit alkoh. Salzsäure erwärmt, vom NaCl abfiltriert, das Filtrat mit HCl gesättigt und 24 Stunden stehen gelassen. Zähflüssiger Sirup; zers. sich im Vakuum bei ca. 200°; liefert mit alkoh. Ammoniak *β-γ-Dioxypropylmalonsäurediamid*, $HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2$, Krystalle (aus A. + W.) vom F. 140,5°. — Durch Einleiten von Chlor geht der δ-Chlor-γ-valerolakton-α-carbonsäureäthylester in ein Gemisch zweier isomerer *Verbindungen* $C_8H_{10}O_4Cl_2$ über, von welchem die eine aus A. in Nadeln vom F. 55° krystallisiert, während die andere ein Öl vom Kp_{12}. 193° ist. — Mit Brom entsteht analog die *Verbindung* $C_8H_{10}O_4ClBr$; Öl; Kp_{12}. 180°. — *α-Acetyl-δ-chlor-γ-valerolakton* (III.), aus Na-Acetessigester u. Epichlorhydrin; Öl; Kp_{12}. 163°. —

I. II. III.



Giebt mit Hydrazinhydrat *4-γ-Chlor-β-oxypropyl-3-methyl-5-pyrazolon* (II.); Nädelchen aus A.; F. 150,5°. — Durch Erwärmen mit wss. K-Carbonatlsg. geht das Acetylchlorvalerolakton unter Entw. von CO_2 in *γ-δ-Dioxybutylmethylketon*, $HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, über; dicker Sirup; Kp_{30}. 189—190°; mischbar mit W., A.; zwl. in Ä. — Liefert bei einstündigem Erhitzen mit Phenylcyanat auf 100° die *Verbindung* $C_{20}H_{22}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$; Nädelchen aus A.; F. 136°. — Von Na-Amalgam + W. wird das Keton zum *1,2,5-Hexantriol*, $HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, reduziert; dicker, süfsschmeckender Sirup; Kp_{12}. 178°; mischbar mit W. — Die Einw. des Epichlorhydrins auf Na-Methyl- und Na-Äthylacetessigester führt zu halogenfreien Prodd. (Öle von dem Kp_{25}. 202°, bezw 210°), deren Zus. nur annähernd auf ein *α-Methyl-α-acetyl-δ-äthoxyvalerolakton* (V.), bezw. die analoge *Äthylverbindung* $C_{11}H_{18}O_4$ stimmte.

IV. V.

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1971—83. 6/7. [12/6.*] Chem. Abteilg. d. Pharmakolog. Inst. Berlin.) STELZNER.

Edgar Wedekind, *Über das Verhalten von tertiären Basen gegen Brommalonsäureester.* Während Halogenessigester mit tertiären Aminen unter B. quaterner Ammoniumverbb. von der Formel (R)$_3$N($CH_2 \cdot CO_2R$)Hlg reagiert, entsteht aus Brom-

malonsäuremethylester unter Einw. von Benzylpiperidin *Äthylentetracarbonsäuremethylester*, $(CH_3O_2C)_2C : C(CO_2CH_3)_2$. Dieser Ester krystallisiert im monoklinen System; er ist nicht isomorph mit dem entsprechenden *Äthylester*, welcher triklin krystallisiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2077—81. 6/7. [18/6.] Tübingen. Univ.-Lab.) Prager.

T. Purdie u. **J. C. Irvine**, *Optisch-aktive Dimethoxybernsteinsäure und ihre Derivate.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 191.) *α-Dimethoxybernsteinsäure*, $C_6H_{10}O_6$, wird am besten aus ihren Estern durch Bariumhydroxyd erhalten. Prismen aus W., Platten aus Aceton, F. 151°, unscharf, ll. in W., A., Aceton, sl. in Ä., wl. in Bzl. Neutrales NH_4-Salz, Nadeln, saures NH_4-Salz, Prismen; das neutrale K-Salz ist sll. und krystallisiert schlecht, das saure Salz bildet Nadeln. Ag-Salz ist sll. in W., die Lsg. zers. sich beim Abdampfen. Mg-Salz bleibt beim Abdampfen als Gummi zurück, der zu glasartiger Masse erstarrt. Neutrales Na-Salz sll. in W., $[\alpha]_D^{20}$ in wss. Lsg. von verschiedener Konzentration +52,68—54,00°. Saures Na-Salz, Prismen. $[\alpha]_D^{20}$ = +57,03—58,50° in wss. Lsg. Ba-Salz, kurze Prismen mit 5 Mol. Krystallwasser, welches es bei 168° verliert, wl. in W. Löslichkeit: 1,38 g wasserfreies Salz in 100 ccm W. bei 20°. $[\alpha]_D^{20}$ = +27,22°. Ca-Salz, Prismen mit 2 Mol. Krystallwasser, welches sie bei 160° verlieren. $[\alpha]_D^{20}$ = +42,38 bis 46,37° in wss. Lsg. von verschiedener Konzentration. Zn-Salz, Prismen mit 2 Mol. Krystallwasser, welche bei 160° entweichen. Löslichkeit in W. ca. 4,4% des wasserfreien Salzes bei 20°. $[\alpha]_D^{20}$ = —5,95° bis +36,62° in wss. Lsg. von verschiedener Konzentration. Die Drehung der Salze nimmt mit der Verdünnung zu. *α-Dimethoxybernsteinsäureamid*, $C_6H_{12}O_4N_2$, aus dem Methylester durch NH_3, Nadeln, zl. in h. W., wl. in k. W., unl. in den meisten übrigen Lösungsmitteln. Sublimiert beim Erhitzen im Vakuum. $[\alpha]_D^{20}$ = +94,44° in wss. Lsg. Versuche, das Anhydrid der Säure darzustellen, blieben ohne Erfolg. (J. Chem. Soc. London **79**. 957—71. 3/7. University of St. Andrews. United College of St. Salvator and St. Leonhard.) Fahrenhorst.

T. Purdie u. **W. Barbour**, *Der Einfluſs von Lösungsmitteln auf die optische Drehung von Dimethoxybernsteinsäure- und Weinsäureestern.* (J. Chem. Soc. London **79**. 971—82. 3/7. University of St. Andrews. United College of St. Salvator and St. Leonhard. — C. **1901**. II. 191.) Fahrenhorst.

R. H. Pickard u. **A. Neville**, *Bemerkung über Pyromucylhydroxamsäure.* (J. Chem. Soc. London **79**. 847—48. 3/7. Blackburn. Municipal Technical School. — C. **1901**. II. 30.) Fahrenhorst.

Ludwig Wolff, *Über ein neues Kondensationsprodukt der Brenztraubensäure.* (Im experimentellen Teil mitbearbeitet von **Willy Herold**.) Brenztraubensäure zers. sich spontan bei gewöhnlicher Temperatur (Liebig's Ann. **305**. 154; C. **99**. I. 971) nach der Gleichung:

$$2C_3H_4O_3 = C_6H_6O_5 + H_2O$$

und liefert eine zweibasische S., die zwar den F. der Brenzweinsäure, aber nicht ihre Zus. hat. Bei eingehender Unters. hat sich herausgestellt, daſs diese S. eine Laktonsäure, *α-Ketovalerolakton-γ-carbonsäure*, ist; sie gehört den tautomeren Substanzen an, und wahrscheinlich entspricht die krystallisierte S. der Formel I. (Ketoform), während sich die neutralen Salze und das Benzoylderivat von der Enolform (II.) ableiten.

I. $CO_2H\cdot C(CH_3)O\cdot CO$ / CH_2——CO II. $CO_2H\cdot C(CH_3)O\cdot CO$ / CH===$C(OH)$

Bezüglich der aus parabrenztraubensaurem Blei, $C_6H_6O_5Pb$, darstellbaren sirupförmigen *Parabrenztraubensäure*, welche die gleiche Zus. besitzt wie die Ketovalero-

laktoncarbonsäure, neigt der Vf. jetzt der Ansicht zu, dafs sich an ihrem Aufbau nicht zwei, sondern drei oder wahrscheinlich vier Moleküle Brenztraubensäure beteiligen.

α-Ketovalerolakton-γ-carbonsäure (I.). Frisch (unter 14 mm Druck) destillierte Brenztraubensäure hinterläfst beim Abdunsten im Vakuum über Kalk keinen Rückstand, wohl aber, wenn sie, wie die käufliche S., längere Zeit aufbewahrt worden ist; die Kondensation ist bei der Dest. im Vakuum oder unter Atmosphärendruck nicht beträchtlich, sie läfst sich aber durch Zusatz einiger Tropfen konz. H_2SO_4 oder durch Einleiten von HCl-Gas in die auf 60° erwärmte S. beschleunigen. Der im Vakuum über Kalk von Brenztraubensäure befreite Rückstand erstarrt krystallinisch, die von der Mutterlauge befreite Krystallmasse wird aus Ä. und Bzl. umkrystallisiert; weifse Tafeln oder Säulen, F. 116—117°, verkohlt beim Destillieren. Die Verb. ist etwas hygroskopisch, ll. in W., A. und Ä., wl. in Chlf., Bzl. und Lg.; die wss. Lsg. reduziert FEHLING'sche und ammoniakalische Silberlsg. Giebt mit $FeCl_3$ Rotfärbung. Geht in w. alkal. Lsg. leicht in Brenztraubensäure über, weshalb es nicht gelang, reine Salze darzustellen, und liefert mit NaOH *Methyldihydrotrimesinsäure*; verhält sich beim Titrieren (Phenolphtaleïn) wie eine zweibasische S., doch findet Aufspaltung des Laktonringes dabei nicht statt. — *Monobenzoylverbindung*, $C_6H_5O_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. aus der Laktonsäure und Benzoylchlorid bei Ggw. von Sodalsg.; Nadeln (aus Ä. + Lg.), F. 114°, rasch erhitzt 118°. Einbasische S., welche keine $FeCl_3$-Rk. giebt. — *Isonitrosovalerolaktoncarbonsäure* (III.). B. aus 3 Tln. Ketovalerolaktoncarbonsäure und 2 Tln. Hydroxylaminchlorhydrat in konz. wss. Lsg.; glänzende Prismen (aus h. W.), 1 Mol. H_2O enthaltend, F. 118—120°; giebt ebenfalls keine $FeCl_3$-Rk. — *Phenylhydrazon der Ketovalerolaktoncarbonsäure* (IV.). Gelbe Nadeln (aus sd. W.)

III. $CH_3 \cdot C(CO_2H)O \cdot CO$ / CH_2 —— $C:NOH$ IV. $CH_3 \cdot C(CO_2H)O \cdot CO$ / CH_2 —— $C:N \cdot NH \cdot C_6H_5$

oder (aus w. A.) Prismen, welche $^1/_2$ Mol. A. enthalten, F. (rasch erhitzt) 197—198°. Einbasische S., die sich beim Aufkochen der Lsg. in NaOH zu der ziemlich beständigen *γ-Hydroxysäure*, hellgelbe Nadeln (aus heifsem W.), Zersetzungspunkt 165°, aufspalten läfst. Diese ist nicht in die Laktonsäure zurückzuverwandeln; beim Schmelzen oder Kochen mit verd. HCl bildet sich unter Austritt zweier Moleküle H_2O die einbasische *1-Phenyl-5-methylpyridazon-3-carbonsäure* (V.), weifse Kryställchen (aus sd. W.), F. 213—214°, die bei erhöhter Temperatur (220—240°) in CO_2 und das *1-Phenyl-5-methylpyridazon*, Prismen (aus h. verd. A.), F. 89—90°, zerfällt. — *β-Phenylhydrazon der Diketovalerolaktoncarbonsäure* (VI.). B. aus Ketovalerolaktoncarbonsäure und Diazobenzolchlorid; ziegelrote Nadeln (aus Eg.), F. 188° (Zers.).

V. $CH_3 \cdot C \cdot CO \cdot N \cdot C_6H_5$ / $CH \cdot C:N$ / CO_2H VI. $CH_3 \cdot C(CO_2H)O \cdot CO$ / $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C$ —— CO

Brom führt bei Ausschlufs von W. die Ketolaktoncarbonsäure in ihr Monobromsubstitutionsprod. über; bei Ggw. von W. werden 4 At. Br verbraucht, wobei wahrscheinlich eine leicht zers. disubstituierte S. entsteht. Das Monobromderivat, die *β-Brom-α-ketovalerolaktoncarbonsäure*, weifse, breite Prismen (aus Ä. + Chlf.), welche bei 149° in die Höhe gehen, ist eine zweibasische S., die sich in wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur mit Phenylhydrazinchlorhydrat nach der Gleichung:

$$C_6H_5O_5Br + C_6H_8N_2H_2 = C_{11}H_{10}O_2N_2 + CO_2 + HBr + H_2O$$

umsetzt und zwei isomere Hydrazone liefert, welche sich von den Angelikalaktonen ableiten und mit diesen im Verhalten grofse Übereinstimmung zeigen. Das zuerst krystallisierende *Phenylhydrazon des α-Ketoangelikalaktons* (VII.), gelbrote Nadeln (aus lauw. A.), F. 128—129°, geht beim Schmelzen, sowie beim anhaltenden Erhitzen

der alkoh. Lsg. in das isomere *Lakton* (VIII.), hellgelbe Nadeln (aus sd. A.), F. 177°, über, u. beide werden durch Alkalien in die *1-Phenyl-5-methylpyrazol-3-carbonsäure*, F. (wasserfrei) gegen 134°, umgewandelt.

Analog dem Phenylhydrazin wirkt Hydroxylaminchlorhydrat auf die gebromte S. ein; es entsteht aber nicht das Isonitrosoangelikalakton, sondern dessen Zersetzungsprod., die *Methylisoxazolcarbonsäure* (IX.), weiße Prismen oder gestreifte Tafeln (aus sd. W.), F. 173—174° (Zers.).

VII.
$CH_3\cdot C\cdot O\cdot CO$
$CH\cdot C:N\cdot NH\cdot C_6H_5$

VIII.
$CH_2:C\cdot O\cdot CO$
$CH_2—C:N\cdot NH\cdot C_6H_5$

IX.
$CH_3\cdot C\cdot O\cdot N$
$CH—C\cdot CO_2H$

Trägt man Ketovalerolaktoncarbonsäure in kleinen Portionen in abgekühlte absol. HNO_3 ein, so erhält man neben Oxalsäure die zweibasische *Nitroketovalerolaktoncarbonsäure* (X. oder XI.), zu Büscheln vereinigte Nädelchen oder Krusten (aus absol. Ä. + wasserfreiem Bzl.), F. 152° (Gasentw., Bräunung); die wss. Lsg. zeigt schwach gelbgrüne Farbe, die sich auf Zusatz von $FeCl_3$ nicht wesentlich ändert.

X.
$CH_3\cdot C(CO_2H)O\cdot CO$
$(OH)NO\cdot C——CO$

XI.
$CH_3\cdot C(CO_2H)O\cdot CO$
$NO_2\cdot C=\!=\!=C(OH)$

Besonders charakteristisch für die S. ist ihr in k. wss. Lsg. leicht erfolgender Zerfall in Oxalsäure und eine krystallinische S. Vf. beabsichtigt, die Nitrosäure eingehend zu untersuchen. (LIEBIG's Ann. **317**. 1—22. 29/6. [11/5.] Jena. Chem. Lab. der Univ.) HELLE.

Ludwig Wolff, *Über die Bildung der Brenzweinsäure aus Brenztraubensäure.* Vf. hat die Angaben von VOELCKEL (LIEBIG's Ann. **89**. 72) u. BÖTTINGER (LIEBIG's Ann. **172**. 258; **188**. 303) nachgeprüft, nach denen aus der sogen. sirupförmigen Brenztraubensäure (VOELCKEL) beim Erhitzen über 200°, sowie aus Brenztraubensäure (BÖTTINGER) bei der Dest. oder bei anhaltendem Erhitzen Brenzweinsäure entstehen solle; es ergab sich, daß nur in letzterem Falle eine sehr geringe Menge dieser S. erhalten wird, so daß man nicht ohne weiteres von einer Brenzweinsäurebildung bei der Dest. der Brenztraubensäure sprechen kann. Dagegen ist die Angabe CLERMONT's (Bull. Soc. Chim. Paris **1873**. 104) zutreffend, daß Brenztraubensäure beim Erhitzen mit konz. HCl in Brenzweinsäure übergehe. In noch besserer Ausbeute bildet sich genannte S., wenn *Ketovalerolaktoncarbonsäure* mit konz. HCl auf 120°, in geringer Menge dagegen, wenn sie mit H_2O auf 120° erhitzt wird. Es unterliegt daher wohl keinem Zweifel, daß die Ketolaktonsäure das Zwischenprod. beim Übergange der Brenztrauben- in Brenzweinsäure ist, und daß letztere sich aus dieser in folgender Weise bildet:

$$\begin{matrix} CH_3\cdot C(CO_2H)O\cdot CO \\ CH_2——CO \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_3\cdot CH\cdot CO_2H \\ CH_2\cdot CO_2H \end{matrix} + CO_2.$$

Zur Erklärung der B. der Brenzweinsäure aus Weinsäure fehlt noch die experimentelle Unterlage; vielleicht ist auch hier die Ketovalerolaktoncarbonsäure das vermittelnde Glied. (LIEBIG's Ann. **317**. 22—26. 29/6. [11/5.] Jena. Chem. Lab. d. Univ.) HELLE.

Fr. Fichter und Heinrich Schiess, *Über benzylierte Acetondicarbonsäureester.* Als *α,α'-Dibenzylacetondicarbonsäureester*, $C_{22}H_{24}O_5$, beschrieben von PECHMANN u. DÜNSCHMANN (LIEBIG's Ann. **261**. 185) ein Prod., das sie aus verd. A. als Brei feiner Nädelchen erhielten, welche bei 92° schm. und keine $FeCl_3$-Rk. gaben. — Die Vff. haben bei der Umsetzung von Na-Acetondicarbonester mit Benzylchlorid teilweise andere Resultate gewonnen als genannte Autoren; als sie *Acetondicarbonsäurediäthyl-*

ester, $CO(CH_2 \cdot COOC_2H_5)_2$. (Schwach riechendes Öl, Kp_{10-12}. 135—137°) zweimal mit je 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid und Na-Äthylat bis zu neutraler Rk. kochten, bildete sich ein Öl, aus welchem sich in der Kälte sehr kleine Mengen glänzender Nädelchen vom konstanten F. 82° ausschieden. Diese Kryställchen erwiesen sich durch die Analyse, die Prodd. der Spaltung und Verseifung, sowie durch den Umstand, dafs die Ausbeute auf 25 °/₀ der Theorie stieg, als der Acetondicarbonsäureester dreimal mit je 1 Mol.-Gew. Na-Äthylat und Benzylchlorid behandelt wurde, als *Tribenzylacetondicarbonsäurediäthylester*, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2C(COOC_2H_5) \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$. Bei der Verseifung mit Alkalien gab der Ester stets die folgenden drei Prodd.: 1. *Dibenzylessigsäure*, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot COOH$; derbe Tafeln aus PAe.; F. 87°; fast unl. in k. W. — 2. *Dibenzylessigester*, $C_{18}H_{20}O_2$; grofse Prismen aus verd. A.; Nädelchen aus Ä.-PAe.; F. 88—89°; wurde von Barythydrat zu dibenzylessigsaurem Barium, $(C_{16}H_{15}O_2)_2Ba + H_2O$, verseift. — 3. *Benzylmalonsäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(COOH)_2$; Nadeln aus Chlf.-PAe.; F. 120°; ll. in k. W. — Ba-Salz, $C_{10}H_8O_4Ba + 1^1/_2H_2O$; Krusten feiner Nädelchen; swl. in W. — Kocht man die ölig bleibenden Anteile des Rk.-Prod. aus Acetondicarbonsäureester mit nur je 2 Mol.-Gew. Benzylchlorid und Na-Äthylat mit alkoh. Kali, so entsteht ein Gemisch von zwei Ketonen, das durch Behandlung mit $NaHSO_3$ getrennt werden konnte in *Monobenzylaceton*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, (Kp. 236°. — Bisulfitverb. Glänzende Schüppchen) und *Dibenzylaceton*, $CO(CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$, (Krystallm.; F. 8—10°; Kp. 352°; reagiert nicht mit Bisulfit. — Oxim. Glänzende, flache Nadeln; F. 92°). — Neben der Dibenzylverb. ist in dem obigen Rk.-Prod. also auch *Monobenzylacetondicarbonsäureester* vorhanden. — Läfst man nur je 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid und Na-Äthylat auf Acetondicarbonsäureester einwirken, so bleibt ein Teil des Esters unverändert, und im Prod. findet sich ein Gemisch der Mono- und Dibenzylverb., denn die Spaltung mit alkoh. Kali ergab, neben *Hydrozimmtsäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, Mono- und Dibenzylaceton. — Durch Reduktion des Estergemisches mit Al-Amalgam, Verseifen und Fällen mit Cu-Acetat liefs sich eine Lsg. gewinnen, die nach dem Ausfällen des Cu durch H_2S *α-Benzyl-β-oxyglutarsäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(COOH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot COOH$, ergab. Undeutliche, zu Krusten verwachsene Kryställchen aus Ä.-PAe.; F. (bei raschem Erhitzen) 126—128°; ll. in W.; unl. in Chlf. — Ba-Salz, $C_{12}H_{12}O_5Ba + H_2O$. Krusten glänzender Nädelchen; sll. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1996—2001. 6/7. [14/6]. Univ.-Lab. Basel.) STELZNER.

Francesco Angelico, *Über die Bereitung der Fulminate*. Besser, als nach der alten Methode durch Einw. von A. auf eine Lsg. von Hg in HNO_3, gelingt die Darst. von *Knallquecksilber*, vielleicht auch technisch, in der Weise, dafs man zu einer Lsg. von Hg in überschüssiger verd. HNO_3 eine konz. wss. Lsg. von *Malonsäure* fügt und event. noch einige Tropfen $NaNO_2$ giebt. Unter starker CO_2-Entw. und Temperaturerhöhung scheidet sich das Knallquecksilber ab, das man aus sd. W. umkrystallisiert. — Den Reaktionsverlauf erklärt Vf. in der Weise, dafs sich aus der Malonsäure, $CH_2(COOH)_2$, zunächst Isonitrosomalonsäure, $C(NOH)(COOH)_2$, u. daraus Isonitromalonsäure, $C(NOOH)(COOH)_2$, bildet; diese geht unter CO_2-Entw. in Isonitroessigsäure, $CH(NOOH)COOH$, und schliefslich in Isonitromethan, $CH_2 : NOOH$, über. Letzteres giebt nach NEF Knallsäure, die danach als das Oxim des Kohlenoxyds, $C : NOH$, erscheint. — Verss., in gleicher Weise aus *Cyanessigsäure* Knallquecksilber darzustellen, verliefen nicht in der gewünschten Weise. Es entstand ein *Salz*, unl. in W. und HNO_3, das 4,35°/₀ C, 0,66°/₀ H, 6,20°/₀ N und 73,70°/₀ Hg enthält und näher untersucht werden soll. Bei Behandlung mit H_2S hinterbleibt neben HgS ein weifser, krystallinischer *Rückstand*, F. gegen 95°. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10**. I. 476—78. Palermo. Chem. pharmazeut. Univ.-Lab.) ROTH.

H. Hérissey, *Einflufs des Natriumfluorids auf die durch die Seminase bewirkte Saccharifikation der in dem Horneiweifs der Leguminosensamen enthaltenen Kohlehydrate.* Früheren Unterss. von BOURQUELOT und HÉRISSEY (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 42. 340; C. **1900**. I. 557. 727) zufolge besitzt die in einer Reihe von Leguminosensamen mit Horneiweifs enthaltene *Seminase* die Fähigkeit, die Kohlehydrate des Sameneiweifses in reduzierende Zucker, Mannose u. Galaktose, zu spalten. Vf. hat fein gemahlene Samen des Johannisbrotbaumes und des amerikanischen Bohnenbaumes mit einer Fluornatriumlsg. (500 g Samen, 4000 g W., 60 g NaF) bei 33—35° digeriert und gefunden, dafs das *Fluornatrium* die Wirkung der Seminase sehr begünstigt. Kalium- u. Ammoniumfluorid, sowie das saure Kalium- u. Natriumfluorid stehen in dieser Beziehung hinter dem neutralen NaF zurück. Dieser günstige Einflufs des NaF eröffnet einen bequemen Weg zur *Gewinnung von Mannose*, die man ohne Schwierigkeiten aus der Fl. als Mannosehydrazon isolieren kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 49—52. [1/7.*].) DÜSTERBEHN.

Henry J. H. Fenton, *Mitteilung über die Zucker aus Cellulose.* Vf. hat früher (FENTON u. GOSTLING, J. Chem. Soc. London **73**. 554; **75**. 423; **79**. 361. 807; C. **98**. II. 181. 421; **99**. I. 877. 1162; **1901**. I. 679. 775; II. 123) gezeigt, dafs bei Einw. von HBr oder HCl auf verschiedene Formen der Cellulose beträchtliche Mengen von Brom-, resp. Chlormethylfurfural entstehen, und dafs die B. des Bromderivats auf die Ggw. eines Ketohexosekerns schliefsen läfst. Es wurde daraus die Anwesenheit eines oder mehrerer solcher Gruppen in der Cellulose gefolgert. Wie neue Verss. zeigen, treffen dieselben Schlüsse auch für das Chlorderivat zu.

Behandelt man Cellulose mit trockenem HCl und entfernt das gebildete Chlormethylfurfural durch Waschen mit Ä., so bleibt ein dunkelbrauner Rückstand, welcher bei Anwendung von Filterpapier noch faserige Struktur zeigt und 90% des angewandten Materials ausmacht. Zieht man ihn mit W. aus, so erhält man eine Lsg. von Dextrose; Mannose scheint nicht zugegen zu sein. Bei Anwendung von 50 g schwedischen Filtrierpapieres u. einer Lsg. von HCl in CS_2 wurden so 3,1 g Chlormethylfurfural und 1,57 g Dextrose erhalten. Da nun Vf. durch einen Kontrollvers. fand, dafs bei der gleichen Behandlung reine Dextrose zu über 50% zerstört wird, so ergiebt sich bei Anbringung einer entsprechenden Korrektur in obigem Experiment eine Ausbeute von 3,54 g Dextrose, ein Wert, welcher zeigt, dafs Chlormethylfurfural und Dextrose aus Cellulose in äquimolekularen Mengen gebildet wenden.

Diese Thatsachen besitzen besonderes Interesse mit Rücksicht auf die Feststellung von SKRAUP u. KÖNIG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1115; C. **1901**. I. 1197), dafs das durch Einw. von Acetanhydrid und konz. H_2SO_4 auf Cellulose erhaltene Acetat eine Oktoacetylbiose ist und bei der Verseifung Cellose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, liefert. Wenn man annimmt, dafs diese Cellose sowohl den Ketohexose- wie den Aldohexoserest enthält, so kann die Einw. von HCl durch eine der beiden folgenden Gleichungen dargestellt werden:

$$C_{12}H_{20}O_{10} + HCl = C_6H_5O_2Cl + C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$$
$$C_{12}H_{22}O_{11} + HCl = C_6H_5O_2Cl + C_6H_{12}O_6 + 3H_2O.$$

Trocknet man den aus Cellulose und HCl nach Entfernung des Chlormethylfurfurals und des Zuckers erhaltenen Rückstand und behandelt ihn von neuem in gleicher Weise, so erhält man eine weitere Ausbeute an beiden Körpern. Vf. ist beschäftigt, zu untersuchen, wie oft man diese Behandlung wiederholen kann, und welches die Natur des schliefslich verbleibenden Rückstandes ist. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 166—67. 3/7.) FAHRENHORST.

Edmund Thiele, *Über die Zusammensetzung der Natroncellulose und die Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Natroncellulose.* Die Zus. der Natroncellu-

ester, $CO(CH_2 \cdot COOC_2H_5)_2$. (P… [illegible] ist ihr die Formel $C_{12}H_{20}O_{16} \cdot 2NaOH$
je 1 Mol.-Gew. Benzyl… [illegible] der die Formel $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH$ auf-
sich ein Öl, aus w… [illegible] nicht vorhanden. Vf. kommt auf Grund
vom konstanten [illegible] auf mercerisierte Baumwolle zu dem Schluß,
Analyse, die P… [illegible] ist. (Chem.-Ztg. **25**. 610—12. 17/7. Cott-
die Ausbeute [illegible] Fachschule f. Textil-Industrie.) HESSE.
mit je 1 Mol
dicarbonsä… [illegible] *Harnstoff als Produkt der Oxydationsspaltung stickstoff-*
Bei der [illegible] gezeigt hat (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 386; C. 1901.
1. *Diben…* [illegible] bei der Oxydation mit Permanganat keinen Harnstoff,
in k. V… [illegible] die Hälfte des Stickstoffs als Harnstoff austritt. Da nun
aus [illegible] *amid* unter denselben Umständen nur verseift werden, sog Vf.
$(O_{18}$ [illegible] *anderer* Säureamide in den Kreis der Unters., um die von vorn-
N… [illegible] Annahme zu bestätigen, daß die Gruppe $CO \cdot NH_2$ des Aspa-
K… [illegible] *Harnstoff* liefert. *Laktamid*, $CH_3 \cdot C(OH)H \cdot CO \cdot NH_2$, und *Succinamid*,
[illegible] $CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, spalten ihren Gesamtstickstoff bei der Oxydation als
[illegible] *Wie* der Mechanismus des Überganges der $CO \cdot NH_2$-Gruppen in Harn-
[illegible] *ließ sich* bisher nicht feststellen; diese Gruppe muß aber an einen einiger-
[illegible] *leicht* oxydablen Rest gebunden sein. Daneben treten konstitutive Einflüsse
[illegible] *So* liefert z. B. das Formamid keinen Harnstoff, ferner wandelt sich der
[illegible] *der* l-Benzoylasparaginsäure, $HO_2C \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, bei der
Oxydation quantitativ in Harnstoff um, obgleich weder Asparaginsäure, noch Benz-
amid Harnstoff liefern. Dies Verh. wird Vf. genauer aufklären.

Experimenteller Teil. Die Amide wurden in sd. verd. Schwefelsäure mit Permanganat oxydiert und in der annähernd neutralisierten Lsg. einerseits der Gesamtstickstoff und andererseits die Menge des Stickstoffs in dem als oxalsaures Salz niedergeschlagenen Harnstoff bestimmt. Beide Mengen stimmten beim Laktamid, Succinamid und bei der l-Benzoylasparaginsäure genau untereinander überein. (J. pr. Chem. [2] **63**. 516—22. 29/6. Wien. Chem.-mikr. Lab. von Dr. M. u. Dr. AD. JOLLES.) RASSOW.

W. N. Hartley, J. J. Dobbie u. A. Lauder, *Die Absorptionsspektra von Cyanverbindungen.* (J. Chem. Soc. London **79**. 848—63. 3/7. — C. **1901**. II. 198.) FAHRENHORST.

F. M. Litterscheid, *Über die Ammoniakverbindungen des Kupferrhodanids und Kupferrhodanürs.* — Die Arbeit schließt sich an die Unterss. von SCHMIDT und MALMBERG (Arch. der Pharm. **236**. 246; C. **98**. II. 330) über die Ammoniakverbb. des Kupfercyanürcyanids an. — *Kupferrhodanidammoniak*, $Cu(NH_3 \cdot CNS)_2$, scheidet sich aus einer mit verd. NH_3 und Rhodanammonlsg. versetzten Kupfersulfatlsg. beim Stehen ab, blaue glänzende Nadeln aus W. + A. Bei Anwendung konz. Lsgg. oder beim Lösen vorstehender Verb. in sehr konz. NH_3 erhält man die Verb. $Cu(NH_3 \cdot CNS)_2 + 2NH_3$, dunkelblaue, rhombische Tafeln, welche an der Luft NH_3 entw. Ein *Kupferrhodanürammoniak* entsteht (nach MEITZENDORF) bei längerem Kochen von Kupferrhodanür mit Ammoniak, blaue, sehr unbeständige Nadeln. Die Mutterlauge setzt beim Stehen Kupferrhodanidammoniak ab. Gelbes Kupferrhodanürrhodanid verbindet sich nicht mit sd. NH_3; es entsteht nur etwas Kupferrhodanidammoniak. — (Arch. der Pharm. **239**. 336—40. 6/7.) v. SODEN.

F. R. Japp u. A. C. Michie, *Reduktion von α-γ-Dibenzoylpropan u. Dibenzoyldiphenylbutadiën.* Bei der Einwirkung von Na auf *α-γ*-Dibenzoylpropan erhielten WISLICENUS und KUHN (LIEBIG's Ann. **302**. 221; C. **98**. II. 923) ein „hellgelbes Öl", in welchem sie das cyklische Pinakon *1,2-Diphenyl-1,2-dihydroxycyklopentan*,

$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C(OH)\cdot CH_2 \\ C_6H_5\cdot C(OH)\cdot CH_2 \end{array}\!\!>CH_2$, erblickten. Vff. weisen nun nach, daſs dieses Öl eine Mischung verschiedener Verbb. ist und nur zu 50% aus dem erwähnten Pinakon besteht. Letzteres bildet farblose Nadeln von schiefer Auslöschung. F. 103—104,5°. Aus Eg. scheidet es sich in Krystallen der Formel $C_{17}H_{18}O_2\cdot C_2H_4O_2$ ab und kann dadurch von anderen Verbb. getrennt werden. Bei der Oxydation mit Chromtrioxyd entsteht wieder Dibenzoylpropan. Reduziert man die letztere Verb. mit Aluminiumamalgam in h. verd. alkoh. Lsg., so erhält man eine quantitative Ausbeute des Pinakons. Auſser dem Pinakon findet sich neben anderen Verbb. in dem „hellgelben Öl" in kleiner Menge *α-ε-Diphenyl-α-ε-dihydroxypentan*, $C_{17}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$, welches man in besserer Ausbeute bei der Reduktion von Dibenzoylpropan mittels Na in h. alkoh. Lsg. erhält. Glänzende, sechsseitige Prismen von gerader Auslöschung, F. 84—88°, zu trüber Fl., welche bei 92° klar wird.

Bei der Reduktion des „hellgelben Öls" mit HJ erhielten Wislicenus u. Kuhn (l. c.) einen KW-stoff vom F. 108°, welchem sie die Konstitution eines 1,2-Diphenylcyklopentans beilegten. Diese Verb. ist aber, wie Vff. fanden, eine hoch polymerisierte Substanz, welche noch nicht bei 340° unter 12 mm Druck siedet, keinesfalls aber das von Japp und Burton (J. Chem. Soc. London **51**. 423; Japp u. Lander, J. Chem. Soc. London **71**. 128; C. **87**. 386; **97**. I. 596) schon früher dargestellte 1,2-Diphenylcyklopentan vom Kp_{12}. 189°. Ein weiterer Beweis für die Konstitution der letzteren Verb. ist seine Oxydation zu α-γ-Dibenzoylpropan.

Vff. weisen ferner nach, daſs die von Wislicenus u. Lehmann (Liebig's Ann. **302**. 214; C. **98** II. 921) bei der Reduktion von Dibenzoyldiphenylbutadiën mit HJ erhaltene Verb. $C_{28}H_{14}O$ vom F. 92—94° in Wirklichkeit die Formel $C_{22}H_{16}O$ hat und *2,3,5-Triphenylfurfuran* (Japp u. Klingemann, J. Chem. Soc. London **57**. 663) ist. Da gleichzeitig Acetophenon entsteht, geht die Rk. nach folgender Gleichung vor sich:

$$1.\quad \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C:CH\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C:CH\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C:CH\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot CO \end{array} + C_6H_5\cdot CO\cdot CH_3;$$

α-β-Dibenzoylphenyläthylen.

$$2.\quad \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C{=\!=}CH \\ C_6H_5\cdot CO\ \ CO\cdot C_6H_5 \end{array} + 2H = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C{-\!-\!-}CH \\ C_6H_5\cdot C{-}O{-}C\cdot C_6H_5 \end{array} + H_2O.$$

(Proceedings Chem. Soc. **17**. 173—74. 3/7.) Fahrenhorst.

Paul Sabatier u. **J. B. Senderens**, *Hydrogenation ungesättigter Kohlenwasserstoffe in Gegenwart verschiedener, fein verteilter Metalle.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 671—78. — C. **97**. II. 257; **99**. I. 1270; **1900**. II. 167. 168. *240. 312.) Düsterbehn.

Wahan Manoukian, *Über die Einwirkung des p-Xylylenbromids auf einige primäre, sekundäre, tertiäre Amine und Alkaloide.* Während o-Xylylenbromid mit primären aliphatischen und solchen aromatischen Aminen, die keinen o-Substituenten zur NH_2-Gruppe enthalten, Verbb. vom Typus des Dihydroisoindols, $C_6H_4\!<\!\begin{array}{l} CH_2 \\ CH_2 \end{array}\!\!>\!N\cdot R$, liefert, waren aus p-Xylylenbromid und Anilin nur sirupartige, nicht zu reinigende Substanzen erhältlich; o-substituierte Basen erzeugen mit o- und p-Xylylenbromid Derivate des Xylylendiamins, $C_6H_4(CH_2\cdot NH\cdot R)_2$; letztere bilden sich bei der p-Verb. auch mit sekundären Basen, während o-Xylylenbromid mit Dialkylaminen, wie bekannt, Ammoniumbromide liefert. Tertiäre Basen geben sowohl mit o- als auch mit p-Xylylenbromid Ammoniumbromide. Von den Alkaloiden ergab Strychnin ein Ammoniumbromid, während Morphin und Chinin ein schwer trennbares Gemisch der

Monoammonium- und Diammoniumverb. erzeugten. — Die Rk. wurde fast immer so ausgeführt, daſs die Reagenzien in Chlf.-Lsg. 12 Stdn. auf einander einwirkten; das ausgefallene Hydrobromid des Amins wurde dann abfiltriert, das Lösungsmittel verdunstet und der Rückstand in geeigneter Weise umkrystallisiert. — *p-Xylylendi-α-naphtylamin*, $C_6H_4(CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7)_2$. Krystallpulver aus Bzl. und A.; F. 165°; unl. in W., A., Ä. — *p-Xylylendidiisobutylamin*, $C_6H_4[CH_2 \cdot N(C_4H_9)_2]_2$. Durchsichtige Prismen aus A.; F. 65°; sll. in A., Ä.; l. in h. W. — Pt-Salz, $(C_{24}H_{44}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Rote Prismen aus W.; F. 220°; sll. in W., swl. in A. — Au-Salz, $C_{24}H_{44}N_2 \cdot 2HAuCl_4$. Gelbe Nadeln; F. 205°; ll. in W., A. — Pikrat, $C_{24}H_{44}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln aus A.; F. 171°; sll. in A. — *p-Xylylendidiphenylamin*, $C_6H_4[CH_2 \cdot N(C_6H_5)_2]_2$, wurde durch mehrstündiges Kochen von 5 g p-Xylylenbromid und 13 g Diphenylamin in A. dargestellt; hellgrüne Nädelchen aus Eg.; F. 186°; swl. in A.; etwas leichter l. in Aceton; sll. in Eg. — *p-Xylylendipiperidyl*, $C_6H_4(CH_2 \cdot NC_5H_{10})_2$, durchsichtige Blätter aus A.; F. 86°; sll. in W., A., verd. Salzsäure. — Pt-Salz, $(C_{18}H_{28}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Orangefarbige Nädelchen aus A.; verkohlt gegen 250°; wl. in W. — Au-Salz, $C_{18}H_{28}N_2 \cdot 2HAuCl_4$. Gelbe Nadeln aus W. oder A.; F. 215°. — Pikrat, $C_{18}H_{28}N_2 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nädelchen aus A.; F. 221°. — *p-Xylylenditriäthylammoniumbromid*, $C_6H_4[CH_2 \cdot N(C_2H_5)_3 \cdot Br]_2$. Nadeln aus A. und Ä.; F. 230°; sll. in k. W., Chlf.; l. in h. A. — Pt-Salz, $C_{20}H_{38}N_2Cl_2 \cdot PtCl_4$. Orangefarbene Prismen aus W.; F. 238°; wl. in W., A. — Au-Salz, $C_{20}H_{38}N_2Cl_2 \cdot 2AuCl_3$. Gelbe Nadeln aus W.; F. 242°; wl. in h. W., A. — *Perbromid*, $C_6H_4[CH_2 \cdot N(C_2H_5)_3Br_3]_2$, fällt aus der wss. Lsg. des Bromids auf Zusatz von Bromwasser als orangegelber Nd. aus; F. 164°; wl. in h. W., A. — *p-Xylylenditripropylammoniumbromid*, $C_6H_4[CH_2 \cdot N(C_3H_7)_3 \cdot Br]_2$. Nädelchen aus A. u. Ä.; F. 223°; sll. in k. W.; ll. in h. A. — Pt-Salz, $C_{26}H_{50}N_2Cl_2 \cdot PtCl_4$. Orangefarbige Nadeln aus W.; F. 235°; wl. in h. W., Alkohol. — Au-Salz, $C_{26}H_{50}N_2Cl_2 \cdot 2AuCl_3$. Gelbe Nädelchen; F. 214°; wl. in h. W., A. — *Perbromid*, $C_6H_4[CH_2 \cdot N(C_3H_7)_3Br_3]_2$. Orangefarbige Nädelchen aus A.; F. 181—182°; ll. in A. — *p-Xylylendipyridoniumbromid*, $C_6H_4(CH_2 \cdot NC_5H_5 \cdot Br)_2$. Nädelchen aus A. und Ä.; F. 260°; sll. in W.; wl. in A., Chlf. — Pt-Salz, $C_{18}H_{18}N_2Cl_2 \cdot PtCl_4$. Orangefarbige Nädelchen; F. 253°; wl. in W., A. — Au-Salz, $C_{18}H_{18}N_2Cl_2 \cdot 2AuCl_3$. Mkr. Prismen; F. 246°; ll. in h. A., W. — *Perbromid*, $C_6H_4(CH_2 \cdot NC_5H_5 \cdot Br_3)_2$. Orangefarbene Nadeln aus A.; F. 149°. — *p-Xylylendichinoliniumbromid*, $C_6H_4(CH_2 \cdot NC_9H_7 \cdot Br)_2$. Hellviolette, mkr. Nadeln; F. 306°; zl. in W. — Pt-Salz, $C_{26}H_{22}N_2Cl_2 \cdot PtCl_4$. Hellorangefarbener Nd.; F. 257°; swl. in W., A. — Au-Salz, $C_{26}H_{22}N_2Cl_2 \cdot 2AuCl_3$. Dunkelgelber Nd.; F. 242°; swl. in W.; leichter l. in A. — *Perbromid*, $C_6H_4(CH_2NC_9H_7 \cdot Br_3)_2$. Hellorange mkr. Nadeln aus A.; F. 206°. — Durch zweistündiges Erwärmen von 5 g p-Xylylenbromid und 14 g Strychnin in sd. Chlf. bildet sich *p-Xylylendistrychniniumbromid*, $C_6H_4(CH_2 \cdot C_{21}H_{22}O_2N_2 \cdot Br)_2$. Mkr. Nadeln aus A. und Ä. — Pt-Salz, $(C_{50}H_{52}O_4N_4Cl_2)_2 \cdot PtCl_4$. Hellorangefarbener Nd.; F. 247—249°; unl. in W., A. — Au-Salz, $C_{50}H_{52}O_4N_4Cl_2 \cdot 2AuCl_3$. Dunkelgelber Nd.; F. 210°; unl. in W.; wl. in A. — *Perbromid*, $C_6H_4(CH_2 \cdot C_{21}H_{22}O_2N_2Br_3)_2$. Mkr., gelbe Nadeln aus viel A.; F. 195°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2082—92. 6/7. [26/6.] Chem. Inst. d. Univ. Breslau.)

STELZNER.

Roland Scholl u. **E. Bertsch**, *Oxydationswirkung von Knallquecksilber auf Dimethylanilin.* Läfst man Knallquecksilber bei 160—170° auf Dimethylanilin einwirken, so entsteht neben einer gelben Base, $C_{20}H_{24}O_2N_4$, und anderen, harzigen Prodd. *Tetramethyl-p-diamidodiphenylmethan*, $CH_2[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$. Offenbar wird das Dimethylanilin durch das Knallquecksilber zunächst zu Dimethylanilinoxyd oxydiert, welches sich, wie BAMBERGER u. LEYDEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 12; C. **1901**. I. 444) mitgeteilt haben, beim Erhitzen zum Teil in Tetramethyldiamidodiphenylmethan verwandelt. Die gelbe *Base*, $C_{20}H_{24}O_2N_4$, deren Konstitution noch nicht ermittelt ist, schm. bei 208°, ist wl. in A. und Ä., ll. in Chlf. und Aceton, zl. in Bzl.

und CS_2. — Chlorhydrat, $C_{20}H_{24}O_2N_4 \cdot 2HCl$; farblose Krystalle. — Pt-Salz, $C_{20}H_{24}O_2N_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$; gelbrote Nadeln. — $HgCl_2$-Doppelsalz, $C_{20}H_{24}O_2N_4 \cdot 2HCl \cdot HgCl_2$; weifse Nadeln aus W. — Pikrat, $C_{20}H_{24}O_2N_4 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$; gelbe Nadeln; F. 192°. — Die Base reagiert weder mit Essigsäureanhydrid, noch mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin. Durch salpetrige S. wird sie nitriert unter B. zweier isomerer *Dinitroderivate*, $C_{20}H_{22}O_2N_4(NO_2)_2$, von denen die *β-Verbindung* gelbe, bei 225° schm., nur in Aceton zl. Nadeln bildet, die *α-Verbindung* bei 201—202° schm. Krystalle, die in Chlf. u. Aceton ll., in A., Ä., CS_2 und Lg. wl. sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2036—39. 6/7. [15/6.] Karlsruhe. Techn. Hochschule.) PRAGER.

F. D. Chattaway u. **K. J. P. Orton**, *Die symmetrischen Trichlorbromaniline und Chlor- und Bromaminoderivate der Chlorbromacetanilide.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 207.) *4-Chlor-2:6-dibromanilin*, Kp_{760}. 301°. *2,4-Dichlor-6-bromanilin*, Kp_{760}. ca. 273°. (J. Chem. Soc. London **79**. 816—22. 3/7. St. Bartholemews Hospital and College. Chem. Lab.) FAHRENHORST.

F. D. Chattaway u. **K. J. P. Orton**, *Ersatz von Brom durch Chlor in Anilinen.* (J. Chem. Soc. London **79**. 822—27. 3/7. St. Bartholomews Hospital and College. Chem. Lab. — C. **1901**. II. 208.) FAHRENHORST.

William Jackson Pope u. **Alfred William Harvey**, *Optischaktive Stickstoffverbindungen und ihre Beziehung zur Wertigkeit des Stickstoffs. d- und l-α-Benzylphenylallylmethylammoniumsalze.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 206.) *d-Benzylphenylallylmethylammoniumjodid*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5)(C_3H_5)(CH_3)J$, bildet Platten vom F. 147° unter Zers. Die l-Verb. schm. ebenfalls bei 147°. Von den entsprechenden Bromiden schm. die d-Verb. bei 165—167°, die l-Verb. bei 166—168°, sie bilden orthorhombische Krystalle. Das inaktive Nitrat bildet farblose Nadeln vom F. 153—154° unter Zers., sll. in A. u. W. d-Benzylphenylallylmethylammoniumchloroplatinat, $2C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5)(C_3H_5)(CH_3)Cl \cdot PtCl_4$, gelbes, mikrokrystallinisches Pulver, F. 165°, unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Die Thatsache, dafs bei der B. eines Quecksilberjodids aus d- oder l-Benzylphenylallylmethylammoniumjodid die optische Aktivität bestehen bleibt, befestigt die Vff. in der Ansicht, dafs in Verbb. vom Typus eines Ammoniumquecksilberjodids der Stickstoff noch 5-wertig ist. Hieraus ergeben sich analoge Schlüsse auf die Wertigkeit des Schwefels in den entsprechenden Sulfoniumverbb. (J. Chem. Soc. London **79**. 828—41. 3/7. New-Cross. London. The GOLDSMITH's Institute.) FAHRENHORST.

R. H. Pickard u. **W. Carter**, *Hydroxyoxamide. (Reaktionen der Hydroxyoxamide.)* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 210.) Die Monohydroxyoxamide liefern sehr leicht Acetylderivate. Die Salze der letzteren zers. sich in Ggw. von W. unter B. von Carbonyldicarbamiden, mit NH_3 unter B. von monosubstituierten Biureten und mit A. unter B. von Allophansäureestern. *Phenylacetylhydroxyoxamid* bildet ein gelatinöses Na-Salz, $Na \cdot C_{10}H_9O_4N_2$, welches beim Erhitzen explodiert. Erwärmt man das Salz mit W., so entsteht *Carbonyldiphenylcarbamid*, $C_{15}H_{14}O_3N_4$ = $CO(NH \cdot CO \cdot NHC_6H_5)_2$, Nadeln aus A., F. 140°, wl. in h. W. Beim Kochen mit HCl entsteht CO_2, NH_4Cl und Anilin. *Monophenylbiuret*, $C_8H_9O_2N_3$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, entsteht aus der Acetylverb. durch NH_3. Nadeln aus W., F. 150° unter Zers. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht NH_3 und s-Diphenylbiuret, die Verb. ist daher vielleicht mit der von WEITH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 1744) aus PCl_3 und Phenylcarbamid erhaltenen identisch.

p-Tolylhydroxyoxamid, $C_9H_{10}O_3N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot OH$, aus p-Tolyloxaminsäureäthylester und Hydroxylamin in verd. A. Nadeln oder Platten aus Essigsäure, F. 155° unter Zers. *p-Tolylacetylhydroxyoxamid*, $C_{11}H_{12}O_4N_2$ =

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(OH):NO \cdot CO \cdot CH_3$, Plättchen aus Essigsäure, F. 178° unter Zers., wl. in h. A. NH_4-Salz, Plättchen vom Zersetzungspunkt 137,5°. Na-Salz, mikrokrystallinisches Pulver, welches beim Kochen mit W. übergeht in *Carbonyldi-p-tolylcarbamid*, $C_{17}H_{18}O_3N_4 = CO(NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$, Nadeln aus verd. A., F. 170°. Beim Kochen des Na-Salzes mit absolutem A. entsteht *p-Tolylallophansäureäthylester*, $C_{11}H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot COOC_2H_5$, Nadeln, F. 145°; daraus beim Erhitzen mit konz., wss. NH_3-Lsg. im Rohr auf 100° *p-Tolylbiuret*, $C_9H_{11}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, Nadeln aus A. vom F. 194° unter Zers., welche unl. sind in Ä. und nicht die Biuretrk. geben.

α-Naphtylhydroxyoxamid, $C_{12}H_{10}O_3N_2 = C_{10}O_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot OH$, wird erhalten aus α-Naphtyloxaminsäureäthylester und Hydroxylamin und Spaltung des entstehenden Hydroxylaminsalzes vom F. 152° mittels verd. Essigsäure. Nadeln, F. 172°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. *α-Naphtylacetylhydroxyoxamid*, $C_{14}H_{12}O_4N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C(OH):NO \cdot CO \cdot CH_3$, Nadeln, F. 170° unter Zers. NH_4-Salz, Nadeln aus A., F. 140—141° unter Zers. Na-Salz, Täfelchen. Aus letzterem wurden erhalten *Carbonyldi-α-naphtylcarbamid*, $C_{23}H_{18}O_3N_4 = CO(NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7)_2$. Nadeln aus verd. A., F. 202—203°, dann erstarrt es wieder und bleibt fest bis 290°. *α-Naphtylallophansäureäthylester*, $C_{14}H_{14}O_3N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot COOC_2H_5$, Nadeln aus Ä. oder Bzl., F. 170—170,5°. Dieser Ester geht beim Erhitzen mit konz. NH_3-Lsg. über in *α-Naphtylbiuret*, $C_{12}H_{11}O_2N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, welches auch leicht aus dem Ammoniumsalz des α-Naphtylacetylhydroxyoxamids durch Kochen mit $(NH_4)_2CO_3$ erhalten wird. Nadeln aus A., F. 210—211°, wl. in W. und Ä., giebt keine Biuretrk.

Erhitzt man äquivalente Mengen von β-Naphtylamin und Oxalsäureäthylester, so entstehen *s-Di-β-naphtyloxamid*, Nadeln aus Toluol, F. 274—275°, und *β-Naphtyloxaminsäureäthylester*, Nadeln aus A., F. 121° Beide lassen sich leicht trennen, da das Oxamid in A. unl. ist. Aus dem β-Naphtyloxaminsäureäthylester entsteht durch Hydroxylamin *β-Naphtylhydroxyoxamid*, F. 174°, unter Zers. *Acetylderivat*, Nadeln aus Essigsäure, F. 172°, unter Zers. NH_4-Salz, Blättchen, F. 140°, unter Zers. Na-Salz, mikrokrystallinisches Pulver. Analog den α-Verbb. wurden erhalten: *Carbonyldi-β-naphtylcarbamid*, $C_{23}H_{18}O_3N_4 = CO(NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7)_2$, Nadeln aus verd. A., welche bei 213° erweichen u. sich bei ca. 290° zers. *β-Naphtylallophansäureäthylester*, $C_{14}H_{14}O_3N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot COOC_2H_5$, Nadeln aus A., F. 140°. *β-Naphtylbiuret*, $C_{12}H_{11}O_2N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, Prismen aus A., F. 203°, unter Zers. (J. Chem. Soc. London **79**. 841—47. 3/7. Blackburn. Municipal Technical School.) FAHRENHORST.

R. E. Doran, *Die Einwirkung von Bleithiocyanat auf die Chlorkohlensäureester. Teil II. Carboxymethyl- und Carboxyamylthiocarbimid und ihre Derivate.* (J. Chem. Soc. London **79**. 906—15. 3/7. — C. **1901**. II. 211. Queen's College. Cork. Chemical Department.) FAHRENHORST.

A. Gutbier, *Über die Reduktion des Phenylsenföls.* Durch saure Reduktionsmittel, z. B. Zn + HCl, werden Senföle, wie bekannt, zu primären Aminen und Thioformaldehyd reduziert; als aber zu einer ätherischen, mit Al-Amalgam versetzten Lsg. von *Phenylsenföl*, $C_6H_5 \cdot N:CS$, W. zugetropft wurde, bildeten sich in lebhafter, doch glatter Rk. *Sulfocarbanilid*, $CS(NH \cdot C_6H_5)_2$, und *Methylmerkaptan*, $CH_3 \cdot SH$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2033—34. 6/7. [20/6.] Chem. Lab. der Univ. Erlangen.) STELZNER.

S. Ruhemann, *Kondensation von Phenolen mit Estern der Acetylenreihe. Teil V. Homologe des Benzo-γ-pyrons.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., s. S. 218). *β-Thymoxyzimmtsäureäthylester*, $C_{21}H_{24}O_3$ entsteht, wenn man zu einer h. Lsg. von

Na (1 At.) in Thymol Phenylpropiolsäureäthylester (1 Mol.) fügt. Gelbliches Öl, Kp_{12}. 218—219°. Bei der Verseifung erhält man *β-Thymoxyzimmtsäure*, $C_{19}H_{20}O_3$ = $C_6H_5 \cdot C[O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_3H_7]$: CH·COOH, Prismen aus A. F. 138° unter Zers. Ag-Salz weiße Fällung, F. 100°, unl. in W. Beim Erhitzen der S. entsteht unter CO_2-Abspaltung *β-Thymoxystyrol*, farbloses, aromatisch riechendes Öl, Kp_{10}. 177—178°, welches bei langem Stehen zu Krystallen vom F. 26° erstarrt. D^{14}. 0,9925.

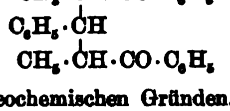
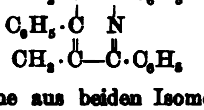
Thymoxyfumarsäureäthylester, $C_{18}H_{24}O_5$. Gelbliches Öl, Kp_{16}. 194°, D^{14}. 1,0493. *Thymoxyfumarsäure*, $C_{14}H_{16}O_5$ = $(C_3H_7)[2](CH_3)[5]C_6H_3 \cdot O[1] \cdot C(COOH)$: CH·COOH. Nadeln, wl. in W. liefert mit H_2SO_4 *5-Methyl-8-propyl-1,4-benzopyron-2-carbonsäure*, $C_{14}H_{14}O_4$, Platten aus A. F. 245° unter Zers., ll. in A. u. Ä., unl. in W.

Carvakroxyfumarsäureäthylester, $C_{18}H_{24}O_5$, gelbliches Öl, Kp_{14}. 206°, D^{14}. 1,0445 liefert die entsprechende *Säure*, $C_{14}H_{16}O_5$ = $(C_3H_7)[5] \cdot (CH_3)[2]C_6H_3 \cdot O[1] \cdot C(COOH)$: CH·COOH, gelbliche Platten aus A. F. 175° unter Gasentw., ll. in A. u. Ä., wl. in W. (J. Chem. Soc. London **79**. 918—22. 3/7. Cambridge. Gonville and Caius College Laboratory.) FAHRENHORST.

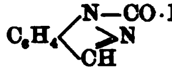
J. T. Hewitt und **J. H. Tervet**, *Einwirkung von Brom auf die drei Toluolazophenole.* Vff. haben in Fortsetzung früherer Arbeiten über die Substitution von Oxyazoverbb. Die Bromierung der drei Toluolazophenole studiert. Es entstehen in allen Fällen in Eg.-Lsg. bei Ggw. von Na-Acetat Toluolazodibromphenole, die Rk. ist daher der beim Phenol selbst beobachteten analog. m-Toluolazophenol läßt sich glatt nur bromieren, wenn die essigsaure Lsg. während der Hinzufügung des Broms gut gekühlt wird. Folgende neue Verbb. wurden dargestellt: *o-Toluolazodibromphenol* F. 121°. Äthyläther F. 95°. Acetylderivat F. 153°. Benzoylderivat F. 169°. *m-Toluolazodibromphenol* F. 129°. Äthyläther F. 88°. Acetylderivat F. 118°. Benzoylderivat F. 141°. *p-Toluolazodibromphenol* F. 137°. Äthyläther F. 95°. Acetylderivat F. 148°. Benzoylderivat F. 114°. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 172—73. 3/7.) FAHRENHORST.

A. T. Larter, *Entfernung von Alkylen aus Phenolen durch Nitrierung. I. Thymol.* Die kürzliche Mitteilung von MALDOTTI (Gaz. chim. ital. **30**. 365; C. **1900**. II. 1271), daß bei der Nitrierung von Dinitrothymol sich Trinitrothymol bildet, steht im Widerspruch mit dem Resultat von ARMSTRONG u. RENNIE (Chem. News **47**. 115; C. **83**. 263), welche fanden, daß das sogenannte Trinitrothymol in Wirklichkeit Trinitro-m-kresol war. Vf. hat daher die Unters. der letzteren Autoren wiederholt und bestätigt gefunden, daß das aus Thymol erhaltene Prod. wirklich Trinitrometakresol ist. Bei der Nitrierung von Dinitrothymoläthyläther entsteht ebenso Trinitro-m-kresoläthyläther, ein Beweis, daß die Entfernung des Alkyls nicht die intermediäre B. einer Ketoverbindung mit sich bringt. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 183—84. 3/7.) FAHRENHORST.

R. D. Abell, *Die Kondensation von Äthylphenylketon mit Benzaldehyd.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 101.) *1,3-Diphenyl-2-methyltrimethylenglykol.* Acetylderivat, $C_6H_{16}(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$, Prismen aus A. F. 123—124°. — Die beiden isomeren Verbb. $C_{25}H_{24}O_2$, welche bei der Kondensation von Benzalpropiophenon mit Phenyläthylketon entstehen, besitzen die gleiche Struktur (I.), ihre Isomerie

I.  II. 

beruht auf stereochemischen Gründen. Die Verb., welche aus beiden Isomeren bei Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat oder alkoh. NH_3 sich bildet, besitzt die Zus. $C_{25}H_{21}N$ und ist *2,4,6-Triphenyl-3,5-dimethylpyridin* der Konst. II. (J. Chem. Soc. London **79**. 928—39. 3/7. Leipzig. I. Univ.-Lab.) FAHRENHORST.

Walther Borsche u. **C. E. Bolser**, *Über einige Oxyazoaldehyde.* Die folgenden Verss. wurden angestellt, um den Einflufs der Gruppe ·CH : CH· auf die Kuppelungsfähigkeit von Phenolen mit ungesättigten Seitenketten u. die Färbung der entstehenden Oxyazoverbb. zu erfahren (vgl. BORSCHE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1325; C. **1900**. I. 1288). — Es zeigte sich, dafs *m-* u. *p-Oxybenzaldehyd*, $HO\cdot C_6H_4\cdot CHO$, nicht kuppeln; das Verhalten der m-Verb. ist auffallend, weil m-Kresol und m-Oxybenzoësäure, wie auch der 3-Oxy-4-toluylaldehyd, sich mit gröfster Leichtigkeit mit Diazoverbb. umsetzen. Bei dieser Gelegenheit wurden die Semicarbazone der drei Oxybenzaldehyde dargestellt: *o-Oxybenzalsemicarbazon*, $HO\cdot C_6H_4\cdot CH : N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Gelbliche Nädelchen aus A., F. 231—232°; die Verb. durch Wasserabspaltung in Isindazolcarbonsäureamid, , überzuführen, gelang bisher nicht. — *m-Oxybenzalsemicarbazon*, $C_8H_9O_2N_3$. Gelbliche, derbe Nadeln aus verd. A., F. 198°. — *p-Oxybenzalsemicarbazon*, $C_8H_9O_2N_3$. Gelbliches Krystallpulver aus verd. A., F. 223—225°. — Zur Gewinnung des *Benzolazoresorcylaldehyds*, $(C_6H_5\cdot N_2)^5\cdot(HO)_2{}^{2,4}C_6H_2(CHO)^1$, wurden 4 g Resorcylaldehyd in 25 ccm 90%igem A. gel. und unter Eiskühlung mit der Diazolsg. aus 1,36 g Anilin in 25 ccm W., sowie mit 6 g Na-Acetat, gel. in 10 ccm W., versetzt. Die Mischung färbte sich rotgelb u. trübte sich milchig; nach zwölfstündigem Stehen im Eisschrank war sie zu einem Brei erstarrt, der in verd. Ammoniak gel. und durch Ausfällen mit Essigsäure von harzigen Bestandteilen befreit wurde. Kleine Mengen der Azoverb. liefsen sich aus A. in gelben Nadeln erhalten; gröfsere Quantitäten verharzten beim Vers., sie umzukrystallisieren. — Phenylhydrazon, $C_{19}H_{16}O_2N_4$. Schwarzbraune, lebhaft glänzende Nädelchen aus viel A., F. 217° unter Zers.; in Alkalilauge mit blaustichig roter Farbe ll.; wl. in Ammoniak. — Vermischt man eine Lsg. von 4 g o-Kresolaldehyd und 7,5 g Natronlauge in 100 ccm W. mit der Diazolsg. aus 2,7 g Anilin bei niederer Temperatur, so fällt das Na-Salz des Kuppelungsprod. alsbald in gelben, glänzenden Blättchen aus; bei der Zerlegung mit Essigsäure liefern dieselben den freien *5-Benzolazo-2-oxy-3-toluylaldehyd*, $(C_6H_5\cdot N_2)^5(CH_3)^1(HO)^2C_6H_2(CHO)^3$. Gelbrote Nadeln aus verd. A., F. 76°; die gleiche Verb. entstand auch, allerdings in kleiner Menge, als eine 50—60° w. Lsg. von 30 g Benzolazo-o-kresol und 140 g NaOH in 600 ccm W. innerhalb 8 Stdn. mit 100 g Chlf. vermischt wurde. — Der Aldehyd reagiert bei kurzem Kochen in A. leicht mit primären Aminen: *Anilid*, $C_6H_5\cdot N_2\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CH : N\cdot C_6H_5$. Braungelbe Blättchen aus verd. A., F. 77—78°. — *Phenylhydrazon*, $C_6H_5\cdot N_2\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CH : N\cdot NH\cdot C_6H_5$. Gelbrote Blättchen, F. 147—148°. — *α-Naphtylimid*, $C_6H_5\cdot N_2\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CH : N\cdot C_{10}H_7$. Goldglänzende Blätter aus A. + Chlf., F. 158—160°; wl. in A.; leichter l. in Chlf. — *5-Benzolazo-2-oxy-3-toluylaldehyd-p-sulfosäure*, $(HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N_2)^5(CH_3)^1(OH)^2C_6H_2(CHO)^1$. Das Na-Salz, $C_{14}H_{11}O_5N_2SNa + 2H_2O$, bildet sich aus diazotierter Sulfanilsäure und o-Kresolaldehyd; gelbe Blättchen aus sehr verd. A., die bei 140° wasserfrei werden, aber bei 280° noch nicht schm.; mit Bromwasser entsteht eine tiefrote Lsg., die sich bald unter B. von *5-Brom-2-oxy-3-toluylaldehyd*, $(CH_3)(OH)C_6H_2Br\cdot CHO$, entfärbt. Derselbe Aldehyd wurde aus 2-Oxy-3-toluylaldehyd und Brom in Chlf. erhalten; seidenglänzende Krystalle aus verd. A., F. 68°. — Phenylhydrazon, $C_{14}H_{13}ON_2Br$. Gelbliche Blätter, F. 137—138°. — Die dazu gehörige *5-Brom-2-oxy-3-toluylsäure*, $C_8H_7O_3Br$, bildet sich durch Einw. von Brom auf in Chlf. gel. 2-Oxy-3-toluylsäure (aus o-Kreosolnatrium und CO_2); Nadeln aus verd. A., F. 231—232°. — Ba-Salz. Grofse, in h. W. sll. Blätter. — Mit Acetophenon in alkoh.-alkal. Lsg. kondensiert sich der Oxyazoaldehyd zum *1-Methyl-2-oxy-3-γ-keto-γ-phenylpropen-5-benzolazobenzol*, $C_6H_5\cdot N_2\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CH : CH\cdot CO\cdot C_6H_5$; rotgelbes Krystallmehl aus Chlf. + A., F. 180—181°. — Beim Vermischen einer Lsg. des oben

beschriebenen benzolazooxytoluylaldehydsulfosauren Natriums in 50 ccm 10%iger Natronlauge mit 1 Mol.-Gew. Acetophenon, gel. in 30 ccm A., scheidet sich innerhalb 24 Stunden das Dinatriumsalz des *1-Methyl-2-oxy-3-γ-keto-γ-phenylpropen-5-benzol-p-sulfosäureazobenzols*, $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_2(CH_3)(OH) \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, in schwarzvioletten, metallglänzenden Blättern ab. Durch verd. Essigsäure wird dieses Salz in das Mononatriumsalz, $C_{22}H_{17}O_5N_2SNa$ (bei 140°), übergeführt; rotgelbe Krystalle aus verd. A. — Der 2-Oxy-5-toluylaldehyd, $(CH_3)^1(HO)^2C_6H_3(CHO)^5$, und der 4-Oxy-3-toluylaldehyd, $(CH_3)^1(HO)^4C_6H_3(CHO)^3$, reagieren nicht mit Diazobenzolchlorid; aus dem 3-Oxy-4-toluylaldehyd, $(CH_3)^1(HO)^3C_6H_3(CHO)^4$, wurde dagegen der *6-Benzolazo-3-oxy-4-toluylaldehyd*, $C_{14}H_{12}O_2N_2$, erhalten; rotbraune, krystallin. M. aus verd. A., F. 143—144°. — Phenylhydrazon, $C_{20}H_{18}ON_4$. Hellbraune, glänzende Blätter aus A., F. 123—125°. — Über Diazoverbb. aus Oxyphenylakrylsäuren u. Oxyphenylpropionsäuren (Cumarsäure, Melitolsäure), sowie aus Eugenol soll demnächst berichtet werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2094—2104. 6/7. [18/6.] Chem. Inst. d. Univ. Göttingen.) STELZNER.

Fr. March, *Wirkung des Bromacetophenons auf das Natriumacetylaceton.* Eine alkoh. Lsg. von 40 g Acetylaceton und 9,2 g Na reagiert auf 80 g Bromacetophenon im Sinne der Gleichung:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH(Na) \cdot CO \cdot CH_3 + CH_2Br \cdot CO \cdot C_6H_5 = \\ NaBr + CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3.$$

Nach eingetretener neutraler Rk. wird mit Cu-Acetat gefällt und aus der mit W. und Ä. gewaschenen Cu-Verb. durch verd. H_2SO_4 das *Diacetylbenzoyläthan*, $C_{13}H_{14}O_3$, abgeschieden. Ausbeute 57%. Farblose Krystalle, F. 57—58°, l. in A., Ä. und Bzl., unl. in W. und PAe., l. in konz. Na_2CO_3-Lsg. mit gelber Farbe; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. intensiv rot. — Cu-Verb., $C_{26}H_{26}O_6Cu$, dunkelgrüner Nd., krystallisiert aus Chlf. oder h. A., F. 219—220°, unl. in Ä. u. W., wl. in Bzl. u. k. A., sl. in h. A., ll. in Chlf. — Durch verd. Natronlauge wird das Diacetylbenzoyläthan in Essigsäure und *Acetophenonaceton*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ (vgl. PAAL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 2865) gespalten. — Semicarbazidchlorhydrat bildet mit dem Diacetylbenzoyläthan die *Verbindung* $C_{14}H_{18}O_2N_3$, feine Nadeln, F. 262—264° unter Zers., unl. in W., sll. in A., l. in Ä.; Phenylhydrazin bildet die *Verb.* $C_{19}H_{18}ON_2$, farblose Krystalle aus einer Mischung von Ä. und Methylalkohol, F. 87—88°, l. in A. und Ä., unl. in W. und PAe. — Die weitere Unters. dieser Verbb. wird die Frage nach ihrer Konstitution entscheiden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 45 bis 47. [1/7.*].) DÜSTERBEHN.

Paul Thibault, *Über ein neues Wismutsalicylat.* Das nach CAUSSE (Bull. Soc. Chim. Paris **6**. 842; C. r. d. l'Acad. des sciences **112**. 1220; C. **91**. II. 131) dargestellte Wismutsalicylat enthält noch bis 6% Salpetersäure. Ebensowenig wie anderen Forschern glückte es auch dem Vf. nicht, ein reines bas. Wismutsalicylat zu gewinnen. Wenn man Wismuthydrat mit überschüssiger Salicylsäure in der Kälte oder bei Wasserbadwärme zusammenbringt, so gewinnt man ein freie Salicylsäure und Wismutoxyd enthaltendes Prod. und daneben in sehr geringer Menge durchsichtige, gegen A. widerstandsfähige Krystalle, aber niemals erzielt man eine völlige Vereinigung beider Bestandteile zu dem gewünschten Salze. Nimmt man dagegen das anhydrische Oxyd, so erhält man die krystallinische Verbindung $(C_7H_6O_3)Bi_2O_3$. Das Oxyd stellt man aus Wismutnitrat mit Kalilauge her und wandelt das Hydroxyd in krystallinisches Bi_2O_3 um. Das Salicylat krystallisiert in kleinen, durchsichtigen Prismen, zers. sich langsam in der Kälte, schneller in der Wärme; mit Salicylsäure gesättigtes W. ist ohne Einw. auf das Salz, auch k. A. und Ä. reagiert nicht darauf, aber beim Kochen wird Salicylsäure frei. Durch Schmelzen spaltet sich Phenol ab. (J. Pharm. Chim. [6] **14**. 22—25. 1/7. [5/6.*].) PROSKAUER.

C. **Graebe** und S. **Rostowzew**, *Über 3,4,6-Trichlorphtalsäure.* Die technische 3,6-Dichlorphtalsäure (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2019; C. **1900**. II. 438) enthält immer mehr oder weniger große Mengen einer Trichlorphtalsäure beigemengt. Führt man die technische S. mit A. und Salzsäure in den Monoäthylester über und krystallisiert letzteren aus Tetrachlorkohlenstoff um, so sammelt sich in den Mutterlaugen das Trichlorderivat an. Zu seiner Gewinnung wird der Rückstand der CCl_4-Lsg. so lange auf 220—230° erhitzt, als noch Abspaltung von A. eintritt. Das entstandene Anhydrid wird mit W. erwärmt u. die Lsg. so lange verd., bis die Ausfällung eines öligen Nebenprod. (siehe unten) beendigt ist. Das Filtrat wird mit Ammoniak neutralisiert und mit konz. $BaCl_2$-Lsg. versetzt. Das ausfallende Ba-Salz ist noch mit etwas Öl verunreinigt; es wird bei 100° getrocknet, mit Ä. extrahiert und dann so oft mit h. W. ausgekocht, bis es bei der Zerlegung eine S. $C_8H_3O_4Cl_3$ liefert, deren Anhydrid bei 148° schm. Diese S. erwies sich als *3,4,6-*(bezw. *3,5,6-*)*Trichlorphtalsäure*, $C_6HCl_3(COOH)_2$, denn ihr Imid ließs sich in eine Trichloranthranilsäure umwandeln, die durch Abspaltung von CO_2 2,4,5-Trichloranilin ergab. Die reine S. scheidet sich aus wenig W. in säulenförmigen, zll. Krystallen ab, die keinen scharfen F. zeigen und oberhalb 130° in das Anhydrid übergehen. — Ba-Salz, $C_8HO_4Cl_3Ba + H_2O$. Wl. in h. W.; verliert bei 100° nur wenig, bei 180° dagegen alles Krystallwasser. — *3,4,6-*(bezw. *3,5,6-*)*Trichlorphtalsäureanhydrid*, $C_8HO_3Cl_3$, durch Erhitzen der S. auf 150—160° erhalten, schm. bei 148° u. sublimiert in Nadeln; durch Kochen mit W. liefert es die S. leicht zurück. — Durch Kochen von 3,4,6(3,5,6)-Trichlorphtalsäure mit Methylalkohol bildet sich ein Gemisch der beiden isomeren *Monomethylester*, $C_6HCl_3(COOH)\cdot COOCH_3$; gelbliches Öl, das sehr langsam Krystalle vom F. 84—86° abscheidet; durch Erhitzen auf 220—230° geht sowohl der flüssige als der feste Ester in das Anhydrid vom F. 148° über; die Ester sind in AA., Chlf., CCl_4, Alkalien ll., in W. swl. — Mit Äthylalkohol bildet sich analog ein Gemisch der beiden *Monoäthylester*, das nur langsam erstarrt u. dann bei 89—105° schm. — Der aus dem Ag-Salz dargestellte *Diäthylester* blieb ölig. — Das *3,4,6-*(bezw. *3,5,6-*) *Trichlorphtalimid*, $C_6HCl_3<{CO \atop CO}>NH$, ließs sich durch Auflösen der Säure oder des Anhydrids in konz. Ammoniak, Eindampfen und Erhitzen des Rückstandes auf 240 bis 250° darstellen; Nadeln aus A., F. 236°; zll. in A., Ä.; wl. in W. — Wird in alkal. Lsg. von Na-Hypochlorit mit 90% der theoretischen Ausbeute zu *3,5,6-Trichloranthranilsäure*, $C_6HCl_3(NH_2)^2(COOH)^1$, oxydiert [Na-Hypobromit lieferte gar keine oder nur sehr schlechte Ausbeuten; über das in vielen Fällen verschiedene Verhalten von NaOCl und NaOBr bei der Hofmann'schen Rk. wird demnächst berichtet werden]; Krystalle, F. 180° unter Zers.; ll. in organischen Solvenzien und Alkalien; wl. in h. W.; verbindet sich nicht mit SS.; spaltet sich bei 180° in CO_2 u. das von Lesimple schon beschriebene *2,4,5-Trichloranilin*, $C_6H_2Cl_3\cdot NH_2$; Nadeln aus 50%ig. A., F. 96°; ll.; flüchtig mit Wasserdampf; riecht höchst unangenehm; F. der Acetylverb. 185—185,5°. — Durch zweistündiges Erwärmen von 1 Tl. Trichlorphtalsäureanhydrid, 6—8 Tln. Bzl. u. 1½ Tln. $AlCl_3$ entstand *3,4,6-*(bezw. *3,5,6-*) *Trichlor-2-benzoylbenzoësäure*, $C_6HCl_3(COC_6H_5)\cdot COOH$; Krystalle aus Chlf., F. 177°; swl. in h. W.; l. in A., Ä., Bzl. — Ging durch kurzes Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 200° in *1,2,4-Trichloranthrachinon*, $C_6H_4<{CO \atop CO}>C_6HCl_3$, über; gelbe Krystalle aus Chlf. oder A., F. 185,5°; ll. in Bzl., Chlf.; weniger l. in Ä., Eg.; wl. in A.; durch Verschmelzen mit Ätzkali bei 145—150° entstand nur Phtalsäure.

Mit der 3,4,6-(bew. 3,5,6-)Trichlorphtalsäure scheint die von Atterberg und Widmann aus β-Pentachlornaphtalin u. später von Claus u. Kautz aus Trichlor-o-xylol erhaltene S. identisch zu sein, obwohl für deren Anhydrid der F. 157° (statt 148°) angegeben ist. — Das oben erwähnte ölige Nebenprod. von der Darst. der

Trichlorphtalsäure erwies sich als *3,6-Dichlorphtalsäurediäthylester*, $C_8H_2Cl_2(COOC_2H_5)_2$; Krystalle aus verd. A., F. 55—60°. — Da der Monoäthylester bei 200° auch nicht spurenweise in den Diäthylester übergeht, mufs letzterer durch Einw. von A. auf das 3,6-Dichlorphtalsäureanhydrid entstanden sein, was in anbetracht der V. MEYER'schen Esterifizierungsregel auffallend erscheint. Bei einem Kontrollvers., bei welchem 15 g Anhydrid mit 30 g absol. A. 2 Stdn. gekocht wurden, bildeten sich jedoch, neben 17,7 g des Monoäthylesters, 0,3 g Diäthylester. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2107—13. 6/7. [24/6.] Univ.-Lab. Genf.) STELZNER.

P. Gucci, *Über das Isopropylphtalid.* Dafs bei der Einw. von Isopropyljodid auf Phtalsäureanhydrid bei Ggw. von Zinkstaub (vergl. Vf., Gaz. chim. ital. **28**. II. 501; C. **99**. I. 609) thatsächlich *Isopropylphtalid* entsteht, ergiebt sich daraus, dafs dieses so gewonnene Phtalid bei der Behandlung mit Alkali in der vom Vf. früher (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **7**. 215; C. **98**. I. 1107) beschriebenen Weise in *Benzoësäure* u. *Isobutyraldehyd* zerfällt. Der Aldehyd oxydiert sich sogleich weiter zur *Isobuttersäure*, die durch ihr Kalksalz charakterisiert wurde. In gleicher Weise verhielt sich das nach den Angaben von ROSER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2777) bereitete Isopropylphtalid, so dafs über die Identität beider Prodd. und ihre Konstitution kein Zweifel mehr herrschen kann. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10**. I. 473—76. Siena. Allgem. Chem. Univ.-Lab.) ROTH.

A. Verneuil, *Über die sekundären Produkte der Einwirkung von Schwefelsäure auf Holzkohle.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 684—87. — C. **1901**. II. 108.) DÜSTERBEHN.

E. Schell, *Das Petroleum und die Chemie der Naphtene.* Vf. giebt eine Übersicht über die Litteratur, welche die Bestandteile des Petroleums betrifft, von HELL und HEDINGER (1874) an bis auf unsere Zeit, und namentlich über diejenigen Arbeiten, welche sich mit der Chemie der Hydrobenzole und Naphtene befassen. Von diesen sind vornehmlich Hexahydrate des Benzols, Derivate des Pentamethylens und des Hexamethylens im Petroleum gefunden und unters. worden, wobei Vf. die Unterss. der Naphtene gegenüber Oxydationsmitteln, Halogenen, SS., Aminen, ferner die Naphtenole, die ketonartigen Verbb., Naphtensäuren u. die Verbb. mit aliphatischen Körpern sehr eingehend behandelt. (Mon. scient. [4] **15**. II. 440—50.) PROSKAUER.

A. W. Crossley, *Darstellung und Eigenschaften des 2,6-Diketo-4-isopropylhexamethylens (2,6-Dihydroxy-4-isopropyldihydroresorcins). 2,6-Diketo-4-isopropylhexamethylen-3-carbonsäureäthylester* entsteht bei der Kondensation von Isobutylidenaceton und Malonsäureäthylester. Nadeln aus Bzl. + PAe. F. 101°. Geht beim Kochen mit Na_2CO_3- oder KOH-Lsg. über in *2,6-Diketo-4-isopropylhexamethylen*, $C_9H_{14}O_2$ = $\frac{C_3H_7}{H}>C<\frac{CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CO}>CH_2$, Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser aus verd. A. F. 67,5°. Die Konst. wird aufser durch die B. noch bewiesen durch die Überführung in *β*-Isopropylglutarsäure bei der Oxydation mit Natriumhypobromit. Silbersalz, unl. weifser Nd. Dioxim, Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 145°, unscharf. Bei der Hydrolyse mit Bariumhydroxyd geht das Diketoisopropylhexamethylen quantitativ über in *β-Isopropyl-γ-acetylbuttersäure*, $C_9H_{16}O_3$ = $\frac{C_3H_7}{H}>C<\frac{CH_2\cdot COOH}{CH_2\cdot CO\cdot CH_3}$, ein farbloses Öl vom Kp_{25}. 195°. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 172. 3/7.) FAHRENHORST.

M. O. Forster, *Studien in der Camphanreihe. Teil IV. 1-Benzoxy-2-benzoylcamphen*, $C_{24}H_{24}O_3$ = $C_8H_{14}<\begin{matrix}C\cdot CO\cdot C_6H_5\\ \|\\ C\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5\end{matrix}$, aus Benzoylchlorid u. dem Na-Derivat des Camphers in Toluollsg. bildet farblose, stark lichtbrechende Prismen aus A. F.

144°. $[\alpha]_D = +189,7°$, in 4%iger Chlf.-Lsg. Bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH entsteht *1-Hydroxy-2-benzoylcamphen (Enolform des α-Benzoylcamphers)*, $C_{17}H_{20}O_2 = C_8H_{14}<\overset{C\cdot CO\cdot C_6H_5}{\underset{C\cdot OH}{\parallel}}$, Oktaeder aus A. F. 89°. $[\alpha]_D = +281,1°$, in 2%iger Chlf.-Lsg., l. in Sodalsg. Die alkoh. Lsg. giebt mit Eisenchlorid sofort Purpurfärbung. Konz. H_2SO_4 und kochende Ameisensäure führen die Verb. in die Ketoform über. Dieselbe Veränderung tritt von selbst ein, wenn die Substanz in organischen Medien gelöst ist, und wird durch Hinzufügung von Piperidin oder durch Sonnenlicht beschleunigt. Das Natrium-, Kupfer- und Ferriderivat sind krystallinisch und ll. in organischen Lösungsmitteln. Phenylurethanderivat, F. 117°. Acetylderivat, rechteckige Platten aus A., F. 107°. — *α-Benzoylcampher*, $C_8H_{14}<\overset{CH\cdot CO\cdot C_6H_5}{\underset{CO}{|}}$, entsteht am besten aus dem Isomeren durch Kochen mit Ameisensäure. Farblose Prismen aus A., F. 87—88°, $[\alpha]_D = +125,0°$, in 2%iger Chlf.-Lsg. Die alkoh. Lsg. ist gegen Eisenchlorid zunächst indifferent, nimmt aber dann bald eine grüne Farbe an, welche endlich in blauviolett übergeht. Durch Schmelzen geht die Ketoform in die Enolform über, die spezifische Drehung einer Lsg. in Chlf. steigt allmählich an bis $[\alpha]_D = +216°$. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 167—68. 3/7.) FAHRENHORST.

M. O. Forster u. **W. Robertson**, *Halogenderivate des p-Cymols aus substituierten Nitrocamphanen.* Das Öl, welches bei der Überführung von 1,1-Bromnitrocamphan in sein Anhydrid entsteht, wurde als Brom-p-cymol ($CH_3 : Br : C_3H_7{}^{\beta} = 1:2:4$) identifiziert. Das *Anhydrid des 1:1-Chlornitrocamphans* entsteht beim Lösen der Verb. in konz. H_2SO_4 und bildet farblose Prismen aus A. F. ca. 230°. Bei der Darst. entsteht zugleich Chlor-p-cymol. Die *isomere Verbindung* $C_{10}H_{14}ONCl$ entsteht durch Einw. von alkoh. HCl-Lsg. und krystallisiert in sechsseitigen Platten vom F. 248°. Benzoylderivat, F. 166°.

Das *Hydroxylaminderivat*, $C_{10}H_{17}O_2N_2Cl$, wird dargestellt aus beiden Verbb. durch Einw. einer alkoh. Hydroxylaminlsg., F. 287°. Benzoylverb., F. 164°. Das Nitroderivat des Anhydrids vom F. 248° bildet flache Prismen, welche bei 71—72° schm. und bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure das Anhydrid regenerieren. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 169. 3/7.) FAHRENHORST.

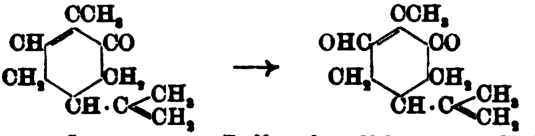
J. Kondakow, *Zur Frage des künstlichen Camphers und Camphens.* Vf. bespricht die verschiedenen Ansichten über die Konstitution des *künstlichen Camphers*, ohne sich für eine derselben zu entscheiden, und beklagt sich darüber, daſs seine Entdeckung der Isomerisation sekundärer hydroaromatischer Alkohole zu tertiären, welche geeignet sei, Licht in diese Frage zu bringen, nicht genügende Beachtung gefunden habe. (Chem.-Ztg. **25**. 609—10. 17/7. Dorpat. Pharm. Inst.) HESSE.

Ph. Barbier, *Über das Myrcenol und seine Konstitution.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 687—91. — C. **1901**. I. 1227.) DÜSTERBEHN.

C. Martine, *Über die Wirkung des Benzaldehyds auf Natriummenthol und über neue Darstellungsmethoden des Benzylidenmenthons.* (Vgl. HALLER, C. r. d. l'Acad. des sciences **113**. 22; **130**. 688; C. **91**. II. 349; **1900**. I. 873.) Um festzustellen, ob die von HALLER bei der Einw. des Benzaldehyds auf Natriumborneol beobachtete, zur B. von Rechtsbenzylidencampher führende Rk. (l. c.) auf die sekundären AA. im allgemeinen sich ausdehnen lasse, hat Vf. das Menthol der gleichen Behandlung unterworfen. Er erhielt aus 100 g Menthol 120 g eines unter 10 mm Druck zwischen 182—185° sd. Öles, das bei ½-stündiger Einw. von sd. alkoh. Kalilauge neben Kaliumbenzoat u. Benzylalkohol 32 g eines Öles vom Kp_{15}. 195—196° lieferte. Dieses ging bei der Behandlung mit einer konz. Lsg. von HBr in Eg. in das Bromhydrat des

von WALLACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 1599; C. 96. II. 246) beschriebenen d-Benzylidenmenthons, feine Nadeln, F. 115°, über. Das aus diesem durch Na-Äthylat in Freiheit gesetzte *d-Benzylidenmenthon* zeigte das $[\alpha]_D = +22,8-24,3°$. — Das gleiche Prod. erhielt Vf. nach dem Verf. von WALLACH sowohl aus l-, wie aus d-Menthon, $[\alpha]_D = +23,2-23,75°$, desgleichen nach dem Verf. von HALLER durch Einw. von Benzaldehyd auf l- und d-Natriummenthon. — Es scheint bei der Einw. des Benzaldehyds auf Natriummenthol u. Natriummenthon neben dem d- auch ein *l-Benzylidenmenthon* — erhalten wurde eine Fl. von gleichem Kp. und dem $[\alpha]_D = -23,3°$ — zu entstehen, welches weder ein krystallinisches Bromhydrat, noch ein krystallinisches Oxim bildet. — Das Natriummenthol verhält sich also dem Benzaldehyd gegenüber wie das Natriumborneol. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 41–43. [1/7.*].) DÜSTERBEHN.

C. **Harries**, *Über Autoxydation des Carvons.* 100 ccm Carvon wurden mit 200 g Barythydrat in 3 l W. und 150 ccm Methylalkohol in einer grofsen Flasche etwa 35 Stunden geschüttelt. An der Oberfläche scheidet sich Bariumsuperoxyd aus, gemischt mit unverändertem Carvon (etwa 60 ccm), während, wenn man in Sauerstoffatmosphäre arbeitet, alles Carvon verbraucht wird. Man filtriert ab, äthert das Filtrat aus, engt es im Vakuum bis auf $^1/_4$ seines Volums ein und säuert mit HCl an. Die sich abscheidende Substanz erwies sich identisch mit dem vom Vf. früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 1812; C. 98. II. 342) bei der Oxydation des *Oxaminocarvoxims* erhaltenen *Diketon* der Zus. $C_{10}H_{14}O_2$, das bei langsamem Erhitzen bei 185–187° schm. Der Gang der Autoxydation des Carvons ist daher, wie folgt, zu formulieren:



Carvon. Enolform des *1-Methyl-4-propenyldihydroresorcins.*

Dabei entsteht gleichzeitig in geringen Mengen ein bisher nicht näher untersuchtes, nach Erdbeeren riechendes Prod. — Vf. hofft, in analoger Weise die Autoxydationsvorgänge bei den Terpenen aufklären zu können. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2105–6. 6/7. [26/6.] I. Berl. Univ.-Lab.) ROTH.

H. E. **Armstrong** u. T. M. **Lowry**, *Stereoisomere α- und α'-Sulfonderivate des Camphers.* Vff. haben REYCHLER's Camphersulfonsäure, welche durch Sulfonierung von Campher mit einer Mischung von H_2SO_4 und Acetanhydrid erhalten wurde, sowie entsprechende SS. aus Chlor- und Bromcampher untersucht, die bei der Reduktion REYCHLER's S. liefern. Sie bestätigen REYCHLER's Beobachtung, dafs bei Einw. von NH_3 auf das Sulfochlorid zwei Camphersulfonamide entstehen, u. weisen nach, dafs diese Erscheinung veranlafst ist durch isomere Umwandlung während der Einw. Die erwähnte Camphersulfonsäure ist jedenfalls eine α-Säure. Bei Einw. von verd. NH_3 auf das Sulfochlorid oder Sulfobromid entsteht nur α-Sulfonamid vom F. 223°. Wendet man dagegen konz. NH_3 an, so wird das isomere α'-Sulfonamid vom F. 132° gebildet, eine labile Substanz, welche durch Br oder Mineralsäuren leicht in das beständigere α-Sulfonamid übergeht.

Campher-α-sulfobromid, F. 93°, $[\alpha]_D = +26°$. *Campher-α-sulfo-p-bromanilid*, F. 165°, $[\alpha]_D = +56°$. Bei Einw. von Piperidin auf das Sulfochlorid entsteht als Hauptprod. ein *Camphersulfopiperidid* vom F. 140°, $[\alpha]_D = +32,2°$; daneben bildet sich noch ein leichter l. *Piperidid* vom F. 55°, $[\alpha]_D = +33,6°$. — *α-Bromcampher-α'-sulfonsäure* läfst sich leicht in Form ihres Ca-Salzes, $Ca(C_{10}H_{15}SO_4)_2 + 6H_2O$,

isolieren, welches aus h. W. in durchsichtigen Platten krystallisiert. Das *Sulfochlorid*, F. 65°, $[\alpha]_D = +104°$, liefert ein *Sulfonamid*, F. 156°, $[\alpha]_D = +106°$, welches durch Zinkstaub u. Essigsäure zu Campher-α'-sulfonamid reduziert wird. Das *Sulfoanilid*, F. 106°, $[\alpha]_D = +177°$, wird zu Campher-α-sulfoanilid, das *Sulfopiperidid*, F. 123°, $[\alpha]_D = +111°$, zu Camphersulfopiperidid vom F. 140° reduziert. — *α-Chlorcampher-α'-sulfochlorid* schm. bei 60°, $[\alpha]_D = +81°$. Das *Sulfonamid* vom F. 141°, $[\alpha]_D = +83°$, wird zu Campher-α-sulfonamid reduziert.

α-Bromcampher-α'-sulfonamid liefert beim Kochen mit Acetanhydrid ein *Anhydrid*, $C_{10}H_{4}O_2NBrS = C_8H_{14}<\begin{matrix}CBr\cdot SO_2\\ | \quad\quad | \\ C{=\!=}N\end{matrix}$ (?), F. 186°, $[\alpha]_D = +98°$. Bei der Reduktion entsteht Campher-α-sulfonamid. Bei Einw. von Br auf Camphersulfonamid oder von HBr auf α-Bromcampher-α'-sulfonamid entsteht das *stereoisomere Anhydrid* des α'-Bromcampher-α-sulfonanilids, F. 166°, $[\alpha]_D = +41°$. Bei weiterer Einw. von Br gehen die Verbb. über in das *Anhydrid* eines *Dibromcamphersulfonamids*, $C_{10}H_{13}O_2N\cdot Br_2S$, vom F. 195°, $[\alpha]_D = -7°$, welches bei der Reduktion Campher-α-sulfonamid liefert. — Das *Anhydrid* des *α-Chlorcampher-α'-sulfonamids* besitzt F. 167°, $[\alpha]_D = +60°$, und geht bei der Reduktion in Campher-α-sulfonamid über. Ein *Anhydrid* eines *Dichlorcamphersulfonamids*, $C_{10}H_{13}O_2NCl_2S$, vom F. 172°, $[\alpha]_D = +4°$, entsteht bei Einw. von Chlor auf Camphersulfonamid, Chlorcamphersulfonamid oder sein Anhydrid. Es liefert bei der Reduktion Campher-α-sulfonamid. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 182—83. 3/7.) FAHRENHORST.

André Helbronner, *Verbindung des Camphers mit β-Oxy-α-naphtaldehyd.* An Stelle des freien β-Oxy-α-naphtaldehyds wurde dessen Äthyl- und Methyläther verwendet, da das Na des Natriumcamphers sofort von der OH-Gruppe des Aldehyds gebunden wurde. Bei der Einw. von *β-Äthoxy-α-naphtaldehyd* (F. 115°) auf Natriumcampher in Ggw. von Toluol entsteht unter Wärmeentw. *Äthoxynaphtalcampher*, $C_{23}H_{26}O_2$ (I.). Weifse, glänzende, stark lichtbrechende, hexagonale Krystalle, F. 100°, wl. in k., ll. in h. A., Bzl., Ä. und Eg., $[\alpha]_D = +121{,}13°$ (in A., p = 5,32), wird durch einige Tropfen konz. H_2SO_4 blutrot gefärbt, welche Färbung auf Zusatz von W. verschwindet. — Durch Einw. von Na-Amalgam u. A. geht der Äthoxynaphtalcampher in das *Reduktionsprodukt*, $C_{23}H_{28}O_2$ (II.), F. 112°, $[\alpha]_D = +52{,}8°$, über. — Aus

I. $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CH\cdot C_{10}H_6OC_2H_5\\ | \\ CO\end{matrix}$ II. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot CH_2\cdot C_{10}H_6OC_2H_5\\ | \\ CO\end{matrix}$

β-Methoxy-α-naphtaldehyd u. Natriumcampher entsteht der korrespondierende *Methoxynaphtalcampher*, $C_{22}H_{24}O_2$, hexagonale Krystalle, F. 78°, $[\alpha]_D = +119{,}86°$ und aus diesem durch Na-Amalgam und A. das entsprechende *Reduktionsprodukt*, $C_{22}H_{26}O_2$, F. 96°, $[\alpha]_D = +51{,}8°$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 43—45. [1/7.*].) DÜSTERB.

A. Haller u. **J. Minguin**, *Über neue Derivate des Benzylcamphers und Benzylidencamphers.* Die B. der beiden SS. I. u. II. aus Monobrombenzylcampher erfolgt

I. $COOH\cdot C_8H_{14}\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ — *Benzylidencampholsäure*
II. $COOH\cdot C_8H_{14}\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$ — *Phenyloxyhomocampholsäure*

leichter, wenn man an Stelle des alkoh. Kalis (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1362; C. **1900**. II. 96) alkoh. NH_3 auf letzteren einwirken läfst. Man dampft ein, nimmt mit W. wieder auf, säuert durch H_2SO_4 an und läfst den Nd. aus einem Ä.-PAe.-Gemisch krystallisieren, wodurch die S. II. ziemlich leicht von der anderen getrennt wird. — Durch Einw. einer Lsg. von HBr in Eg. auf die Benzylidencampholsäure (I.) entsteht die *Phenylbromhomocampholsäure*, $COOH\cdot C_8H_{14}\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot C_6H_5$, harte, weifse Krystalle, F. 135°, $[\alpha]_D = +44{,}8°$ (in Toluol), l. in A., Bzl. und Ä.,

regeneriert beim Erhitzen mit einer HBr-Lsg. in Eg. auf 100° die Phenyloxyhomocampholsäure (II.), geht bei der Einw. von alkoh. Kalilauge in ein Gemisch der SS. I. und II. über.

Werden 40 g Rechtsbenzylcampher, gel. in 100 g CS_2, auf dem Wasserbade mit 26 g Brom bis zum Aufhören der HBr-Entw. erhitzt, so entstehen gleichzeitig 2 *stereoisomere Brombenzylcampher* (III.). Der eine krystallisiert aus einem A.-Ä.-Gemisch in orthorhombischen Prismen, F. 94—95°, $[\alpha]_D = +61°$ (in A.), regeneriert durch alkoh. Kali oder durch längeres Erhitzen auf seinen F. Benzylidencampher, reagiert mit HBr bei 100° nicht, liefert bei der Reduktion mittels Zn u. HCl in Ggw. von A. Benzylcampher. Das andere Isomere ist anfangs zähflüssig, erstarrt aber nach einiger Zeit zu Krystallen eines anderen Systems, F. 90—91°, $[\alpha]_D = +20°$ (in A.), verhält sich gegenüber alkoh. Kalilauge und beim Erhitzen wie sein Isomeres.

Läfst man auf 40 g Benzylcampher, gel. oder nicht gel., 52 g Brom einwirken, so erhält man ein zähflüssiges, nicht krystallisierendes Prod., welches bei der Behandlung mit sd. alkoh. Kalilauge ein Gemisch von *o-* u. *p-Brombenzylidencampher* (IV.) liefert. p-Brombenzylidencampher, orthorhombische Prismen, F. 129—130°,

III. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CBr\cdot CH_2\cdot C_6H_5\\ |\\ CO\end{matrix}$ IV. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH : CH\cdot C_6H_4Br\\ |\\ CO\end{matrix}$

$[\alpha]_D = +315°$ (in Toluol), wl. in k. A., sll. in Bzl., liefert bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ Camphersäure und p-Brombenzoësäure und bei der Einw. von mit HBr gesättigtem Eg. ein zähflüssiges Prod., welches durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge oder mit einer HBr-Eg.-Lsg. auf 100° die *p-Bromphenyloxyhomocampholsäure*, $COOH\cdot C_8H_{14}\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4Br$, F. 100°, $[\alpha]_D = +57{,}3°$ (in Toluol), entstehen läfst. o-Brombenzylidencampher, monokline Prismen, F. 105°, $[\alpha]_D = +283°$, liefert bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ Camphersäure und o-Brombenzoësäure. Diese beiden Brombenzylidencampher entstehen gleichfalls aus Brombenzylcampher (III.) durch Einw. von Br und Behandeln des Reaktionsprod. mit alkoh. Kalilauge. Demnach bilden sich bei der direkten Bromierung des Benzylcamphers Dibromverbb. von der Zus. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CBr\cdot CH_2\cdot C_6H_4Br\\ |\\ CO\end{matrix}$, die darauf unter dem Einflufs des alkoh. Kalis HBr verlieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 79—84. [8/7.*].) DÜSTERBEHN.

Rudolf Hefelmann, *Terpenfreie ätherische Öle.* Vf. bespricht eingehend die Vorzüge der terpenfreien vor den einfachen ätherischen Ölen für Pharmazie und Parfümerie: gesteigerte Intensität, gröfsere Haltbarkeit, bessere Löslichkeit u. konstantere Zus. (Pharm. Ztg. **46**. 580—82. 20/7. Dresden.) HESSE.

Zwei neue *ätherische Öle. Convallariablätteröl.* Die Blätter von Convallaria majalis geben, mit Dampf destilliert, 0,058% äther. Öl von grünlichbrauner Farbe und angenehm aromatischem Geruch. F. 40,5°; beginnt zu sieden bei 120°. Durch Abpressen u. Lösen in A. werden glänzende, weifse Krystalle gewonnen vom F. 61° und der Zus. $C_{20}H_4O_5$. — *Olivenblätteröl.* Die getrockneten Blätter des Ölbaums geben 0,04% äther. Öl von gelber Farbe und lieblichem Geruch. Konsistenz salbenartig, F. 26,5°. (Pharm. Ztg. **46**. 582. 20/7. Nach d. Bericht von HEINR. HAENSEL in Pirna a. E.) HESSE.

H. E. Burgess, *Zwei neue Substanzen im Citronenöl.* Schüttelt man 3—4 l der bei der Dest. des Citronenöls erhaltenen Terpene mit k. Natriumbisulfitlsg., so scheidet sich eine krystallinische Verb. in geringer Menge ab, welche bei der Zerlegung auf gebräuchlichem Wege einen *Aldehyd* von kokosnufsähnlichem Geruch giebt. Kp_{15}. 80—85°. Optische Drehung $= +0° 30'$, Brechungsindex 1,4314 bei 20°.

Beim Schütteln mit Wasserstoffsuperoxyd und KOH-Lsg. polymerisiert er sich zu einem festen Körper, welcher aus A. umkrystallisiert werden kann. Der Aldehyd bildet ein *Oxim* vom F. 35°; bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht eine ölige *Säure*, von der das Ammonium-, Silber-, Kupfer- und Magnesiumsalz dargestellt wurden. Derselbe Aldehyd ist jedenfalls auch im Orangenöl vorhanden, wurde aber nicht wie beim Citronenöl in den Terpenen gefunden.

Schüttelt man gleiche Mengen Citronenöl und Aceton (je 1 l) und fügt dann 200 ccm W. hinzu, so trennt sich die Fl. in zwei Schichten. Läfst man dann die abgelassene untere Schicht 24 Stdn. lang stehen, so bilden sich in den an der Oberfläche schwimmenden Öltropfen kleine Krystalle, welche sich aus A. + Ä. umkrystallisieren lassen. Die Ausbeute ist sehr gering. Die so erhaltene *Verbindung* schm. bei 145° und ist wl. in A.; die Lsg. zeigt blaue Fluorescenz. Die Substanz bildet ein krystallinisches Dibromid und liefert bei der Oxydation Oxalsäure und Kohlensäure. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 171—72. 3/7.) FAHRENHORST.

Karl Dieterich, *Die ätherischen Öle, Harzkörper und Wachse im Jahre 1900.* (Schlufs von S. 115.) In den letzten Kapiteln seines Rückblickes bespricht Vf. die im vergangenen Jahre erschienenen Arbeiten und Unterss. über Gummiharze und über Wachs. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **8**. 134—37. Juli. Helfenberg) ROTH.

F. R. Japp u. **A. N. Meldrum**, *Homologe des Anhydracetonbenzils.* Bei Einw. von KOH kondensiert sich Benzil mit Homologen des Acetons der allgemeinen Formeln $CH_2R\cdot CO\cdot CH_3$, $CHR_2\cdot CO\cdot CH_3$, $CH_2R\cdot CO\cdot CH_2R$ u. $CHR_2\cdot CO\cdot CH_2R$ unter B. von Homologen des Anhydracetonbenzils,

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad\alpha \\ C_6H_5\cdot C{=\!=}CH \\ C_6H_5\cdot C(OH)\cdot CH_2 \\ \qquad\qquad\quad\beta \end{array}\!\!>\!CO.$$

Bei der Benennung dieser Verbb. bezeichnen Vff. die CH-Gruppe des Fünfringes als α-, die CH_2-Gruppe als β-Stellung. Aus Benzil und Methyläthylketon entstehen so *α-Methylanhydracetonbenzil*, $C_{18}H_{16}O_2 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C{=\!=}C(CH_3) \\ C_6H_5\cdot C(OH)\cdot CH_2 \end{array}\!\!>\!CO$, flache, rautenförmige Krystalle, F. 118°, und das schon früher (JAPP und BURTON, J. Chem. Soc. London **51**. 431; C. **87**. 387) dargestellte β-Methylanhydracetonbenzil. Zugleich bildet sich *Desylenmethyläthylketon*, $C_{18}H_{16}O_2 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C : CH\cdot CO\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot CO \end{array}$, F. 157°, welches leichter aus dem β-Methylanhydracetonbenzil durch Kochen mit Eg. erhalten wird und beim Erhitzen auf 300—320° wieder in die β-Verb. übergeht.

Vff. weisen nach, dafs die früher von JAPP und BURTON aus Benzil und Homologen des Acetons mittels wss. KOH-Lsg. dargestellten Monoalkylhomologen des Anhydracetonbenzils der β-Reihe angehören. Daneben entstehen auch die leichter l. α-Verbb., welche früher übersehen wurden; in gröfserer Ausbeute werden sie bei Anwendung von alkoh. KOH-Lsg. erhalten. Alle α-Verbb. bilden bei Einw. von Benzaldehyd und alkoh. KOH-Lsg. Benzylidenderivate.

Bei Behandlung von α-Methylanhydracetonbenzil mit Benzil und alkoh. KOH entsteht *α-Methylanhydracetondibenzil*, $C_{32}H_{26}O_4$. Die Verb. ist dimorph und bildet Nadeln vom F. 185° u. warzige Krystalle vom F. 194°. Sie wurde erhalten in Form des komplexen K-Salzes $C_{32}H_{25}O_4K\cdot C_{32}H_{26}O_4\cdot 4C_2H_5OH$. Das Na-Salz entsteht direkt aus Benzil und Methyläthylketon durch alkoh. Lsg. von Natriumäthylat. α-Methylanhydracetondibenzil wird beim Kochen mit A. und H_2SO_4 äthyliert unter B. der *Verbindung* $C_{32}H_{25}(OC_2H_5)O_3$, Nadeln, F. 250°.

Durch kurzes Kochen mit HJ gehen α- und β-Methylanhydracetonbenzil über

in *Methyldiphenylcyklopentenon*, $C_{18}H_{16}O = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot CH(CH_3) \\ \Vert \qquad\qquad \\ C_6H_5\cdot C\text{———}CH_2 \end{matrix}\!>\!CO$, schwach gelbe Prismen oder Platten, F. 77—78°. Phenylhydrazon, $C_{24}H_{22}N_2$, F. 145—152°. Kocht man die α-Verb. aber 5 Stdn. mit HJ und rotem Phosphor, so geht das zunächst gebildete Methyldiphenylcyklopentenon über durch weitere Reduktion in 1-Methyl-2,3-diphenylcyklopentan (JAPP und MURRAY, J. Chem. Soc. London **71.** 153; C. **97.** I. 638).

Beim Kochen mit Eg. oder starker H_2SO_4 liefert α-Methylanhydracetonbenzil ein *Dehydrierungsprodukt*, $C_{36}H_{28}O_2$, F. 230° unter Gasentw. Dieselbe Verb. entsteht aus dem β-Isomeren beim Erhitzen mit Ameisensäure. Es wurden ferner noch folgende Verbb. dargestellt: *Benzyliden-α-methylanhydracetonbenzil*, F. 225°. — *α-Desylenäthyläthylketon*, $C_{19}H_{18}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C : C(CH_3)\cdot CO\cdot C_2H_5 \\ | \qquad\qquad\qquad \\ C_6H_5\cdot CO \qquad\qquad\quad \end{matrix}$, F. 128°, geht beim Erhitzen in α-β-Dimethylanhydracetonbenzil über. — *β-β-Dimethylanhydracetonbenzil*, F. 181°. — *α-Äthylanhydracetonbenzil*, F. 114°. Benzylidenderivat, F. 178°. — *α-β-β-Trimethylanhydracetonbenzil*, F. 131°. — *α-Propylanhydracetonbenzil*, F. 89°. Benzylidenderivat, F. 166°. — *β-Propylanhydracetonbenzil*, F. 152°. — *α-β-Diäthylanhydracetonbenzil*, F. 113—114°. — *α-Amylanhydracetonbenzil*, F. 57°. Benzylidenderivat, F. 156°. Die den α-Verbb. entsprechenden nicht aufgeführten β-Verbb. sind schon früher (JAPP und BURTON, l. c.) dargestellt worden. Vff. sind mit der Unters. der Oxydationsprodd. der Methylanhydracetonbenzile beschäftigt. (Proceedings Chem. Soc. **17.** 174—76. 3/7.) FAHRENHORST.

F. S. Kipping u. **G. Clarke**, *α-Amido-β-methylhydrinden*. Vff. haben α-Amido-β-methylhydrinden dargestellt, um durch das Studium seiner Salze mit optisch-aktiven SS. vielleicht eine Aufklärung über das merkwürdige Verhalten des Hydrindamins (KIPPING, J. Chem. Soc. London **77.** 861; KIPPING u. HALL, J. Chem. Soc. London **79.** 442; C. **1900.** I. 767; II. 477; **1901.** I. 742. 1008) zu erhalten.

β-Methylhydrindon, $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\!>\!CH\cdot CH_3$, entsteht leicht durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf α-Methylhydrozimmtsäurechlorid. Man erhält ca. 70—80% der theoretischen Ausbeute, also weit bessere Resultate als bei der von MILLER und RHODE angewandten Methode der Behandlung der S. mit konz. H_2SO_4. *β-Methyl-α-hydrindoxim* bildet Oktaëder vom F. ca. 103°. Durch Reduktion des Oxims mit Natriumamalgam in verdünnter Essigsäure erhält man *α-Amido-β-methylhydrinden*, $C_{10}H_{13}N = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\CH(NH_2)\text{——}\end{matrix}\!>$, eine dem Hydrindamin sehr ähnliche Verb. Da diese Base zwei asymmetrische Kohlenstoffatome besitzt, mufs sie aus vier optisch verschiedenen Formen bestehen und bei der Vereinigung mit optisch-inaktiven SS. zwei Reihen Salze geben.

In der That läfst sich das Chlorhydrat durch fraktionierte Krystallisation aus W. in zwei Salze zerlegen, welche jedenfalls die Salze der beiden äufserlich kompensierten $\left(\begin{matrix}+ & -\\ + & -\end{matrix}\right.$ und $\left.\begin{matrix}+ & -\\ - & +\end{matrix}\right)$ Basen sind. Das eine Salz ist wl. und bildet lange Nadeln vom Zersetzungspunkt ca. 252°, das andere ist ll., und zers. sich bei ca. 225°. Das Chloroplatinat, $(C_{10}H_{13}N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, des wl. Chlorhydrats bildet gelbe Platten vom Zersetzungspunkt ca. 192°, das Benzoylderivat seidenglänzende Nadeln vom F. 169°. Das Chloroplatinat des ll. Salzes ist wasserfrei und zers. sich bei ca. 202°, das Benzoylderivat schm. bei ca. 138°.

Das Sulfat des α-Amido-β-methylhydrindens bildet breite, durchsichtige Prismen und läfst sich durch fraktionierte Krystallisation nicht in verschiedene Salze zerlegen. Vff. setzen die Unters. fort. (Proceedings Chem. Soc. **17.** 181—82. 3/7.) FAHRENHORST.

L. Flatow, *Über die Einwirkung von Brom und Chlor auf Natriumdiketohydrindencarbonsäureester.* Die folgenden Verss. wurden im Anschluß an die Arbeit von LIEBERMANN u. FLATOW (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33.** 2433; C. **1900.** II. 905) über die Einw. von Jod auf den gleichen Ester ausgeführt. — Läßt man Brom auf in CS_2 suspendierten Na-Diketohydrindencarbonsäureester reagieren, so scheiden sich wasserklare, CS_2-haltige Krystalle des *Bromdiketohydrindencarbonsäureesters* (I.) ab, die an der Luft leicht verwittern; aus absol. A. erhält man ll. Krystalle vom F. 72 bis 75°; durch Fällen der alkoh. Lsg. mit W. bilden sich H_2O-haltige Krystalle, die sich innerhalb weniger Tage zers. und bei ca. 80° unter heftiger CO_2-Entw. in Bromdiketohydrinden (vgl. unten) übergehen. Durch Kochen mit verd. Natronlauge liefert der bromhaltige Ester, unter gleichzeitiger B. von Bromoform, Natriumdiketohydrindencarbonsäureester zurück. In ähnlicher Weise liefert der bromhaltige Ester mit KJ unter Abscheidung von Jod das entsprechende K-Salz. — *Monobromdiketohydrinden* (II.) erhält man aus Verb. I. am besten durch Kochen der konz. alkoh. Lsg. mit der berechneten Menge W. bis zur Beendigung der CO_2-Entw.; derbe Krystalle aus absol. A.; F. 119—120°; in k. Alkalien mit roter Farbe l. — Diese von ZINCKE u. GERLACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21.** 2395), sowie von ROSER und HASELHOFF (LIEBIG's Ann. **247.** 149) als *Bromoxyindon* (III.) formulierte Substanz liefert, wie

I. $C_6H_4<{}^{CO}_{CO}>C<{}^{Br}_{CO_2C_2H_5}$ II. $C_6H_4<{}^{CO}_{CO}>CHBr$ III. $C_6H_4\langle{}^{C\cdot OH}_{CO}\rangle C\cdot Br$

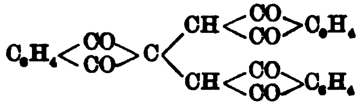
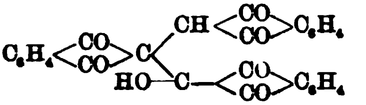
auch der Ester I., durch Kochen mit der zehnfachen Menge W., bis eine plötzliche gelbe Trübung der Fl. eintritt, *Dibromdiketohydrinden* (IV.); Krystalle aus Eg.; F. 177—179°. — Wird das Kochen mit W. weiter fortgesetzt, so reagiert das Dibromderivat mit gleichzeitig entstandenem α-γ-Diketohydrinden unter B. von *Trisdiketohydrinden* (V.). Die gleiche Verb. (vergl. LIEBERMANN, FLATOW, l. c.) erhält man durch kurzes Kochen von Dibrom-, Dijod- oder Monobromdiketohydrinden mit α-γ-Diketohydrinden und Na-Alkoholat in A. — Beim Einleiten von Chlor in eine erkaltete wss. Lsg. von Na-Diketohydrindencarbonsäureester bildet sich der *Chlordiketohydrindencarbonsäureäthylester,* $C_{12}H_9O_4Cl$; zolllange Nadeln aus A.; F. 72—74°; ll. in organischen Solvenzien; wl. in W.; verhält sich gegen KJ wie die Bromverb., ist aber gegen sd. W. und verd. SS. sehr beständig. — Liefert durch Kochen mit $^1/_4$-normaler Natronlauge *Oxydiketohydrindencarbonsäureäthylester* (VI.); Nadeln aus

IV. $C_6H_4<{}^{CO}_{CO}>CBr_2$ V. $C_6H_4<{}^{CO}_{CO}>C\left[CH<{}^{CO}_{CO}>C_6H_4\right]_2$ VI. $C_6H_4<{}^{CO}_{CO}>C<{}^{OH}_{CO_2C_2H_5}$

A.; F. 120°; in Alkalien mit bald verschwindender gelber Farbe l.; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. intensiv violett. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34.** 2145—49. 6/7. [26/6.] Organ. Lab. der Techn. Hochschule Berlin.) STELZNER.

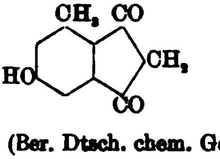
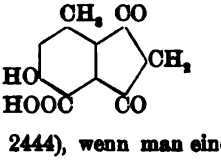
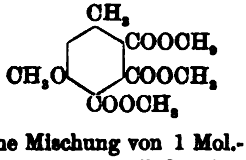
C. Liebermann u. J. Landau, *Über das Oxytrisdiketohydrinden.* Durch Kochen des *Trisdiketohydrindens* (I.), welches sie bei der Einw. von Jod auf Na-Diketohydrindencarbonsäureester gewannen (vgl. auch das voranstehende Ref.), mit Kali erhielten LIEBERMANN und FLATOW (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33.** 2433; C. **1900.** II. 905) ein rotes, goldglänzendes K-Salz, das bei der Zerlegung mit SS. eine rote, in W. l. S. ergab. Die S. besitzt für die Erforschung der Konstitution der Karminsäure ein größeres Interesse u. wurde deshalb näher untersucht. Durch Umkrystallisieren aus wenig Eg. geht sie in honiggelbe Blättchen über, die nach nochmaligem Umkrystallisieren fast farblos sind und bei 225—228° unter Zers. schm. Sie l. sich in Alkalien, Ammoniak und wss. Pyridin mit tief gelbroter Farbe; aus diesen Lsgg. fällen SS. die ursprüngliche rote S. als tiefrotes Pulver vom F. 218—219° unter

Zers., das in w. W. ll., in Chlf. all. ist, während die gelbe Substanz in Wasser unl., in Chloroform sehr wenig löslich ist. Andererseits l. sich die gelbe Säure in Aceton weit leichter als die rote S.; verdunstet man eine Acetonlsg. der roten S., so erhält man die gelbe Modifikation. Im Gegensatz hierzu geht die gelbe S. durch Kochen mit sehr verd. Essigsäure, sowie durch Zufügen von A. zu ihrer Chlf.-Lsg. in die rote S. über. Letztere färbt Wolle orange u. von den oxydischen Beizen die Chrombeize ganz schwach orange an. — Die rote u. die gelbe S. besitzen die Formel $C_{27}H_{14}O_7$ eines *Oxytrisdiketohydrindens* (II.); die Verschiedenheiten der beiden Substanzen

I.  II. 

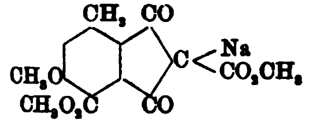
dürften auf Tautomerie zurückzuführen sein. — Schüttelt man Trisdiketohydrinden mit $^1/_{10}$-n. Kali, so bildet sich bei Anwendung von 2 Mol.-Gew. Alkali das Dinatriumsalz des Trisdiketohydrindens; bei Anwendung von stark überschüssigem Kali und bei Zutritt von Luft entsteht dagegen das rote, goldglänzende K-Salz, welches jetzt als *Dikaliumverbindung* des *Oxytrisdiketohydrindens*, $C_{27}H_{12}O_7K_2$, erkannt wurde. Durch Kochen von Trisdiketohydrinden mit 2 Mol.-Gew. Natronlauge oder wss. Sodalsg. erhält man das von GABRIEL und LEUPOLD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1272. 2436; C. **98**. II. 95. 188) seiner Konstitution nach aufgeklärte *Isoäthindiphtalid (Dioxynaphtacenchinon)*, $C_6H_4<{C(OH)-C-CO \atop C(OH)-C-CO}>C_6H_4$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2149—52. 6/7. [26/6]. Org. Lab. d. Techn. Hochschule Berlin.) STELZNER.

C. Liebermann und **J. Landau**, *Über Karminonverbindungen*. Die bisher ausgeführten Unterss. über die Ketohydrindenderivate der Kochenillesäure (J. LANDAU, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2442. 2446; C. **1900**. II. 907. 908; LIEBERMANN, FLATOW, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2433; C. **1900**. II. 905; vgl. auch die beiden vorstehenden Reff.) haben den Nachweis erbracht, daſs sich diese Verbb. völlig analog denjenigen aus dem Phtalsäureester verhalten; die im Nachfolgenden beschriebenen Verss. bringen hierfür neue Bestätigungen. Um die Bezeichnung der in Rede stehenden Substanzen zu vereinfachen, schlagen die Vff. für den Komplex I. den Namen *Karminon* vor; das *Kochenillesäurediketohydrinden* (II.) wäre demnach als *Karminoncarbonsäure* aufzufassen. — Die Darst. des *Kochenillesäuretetramethylesters(m-Kresol-4,5,6,-tricarbonsäuretetramethylester)*; (III.) vollzieht sich weit besser als nach dem früheren

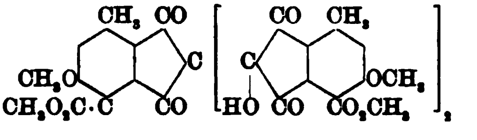
I.  II.  III. 

Verf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2444), wenn man eine trockne Mischung von 1 Mol.-Gew. Kochenillesäure, 3—4 Mol.-Gew. Silberoxyd und überschüssigem Jodmethyl 25 Stunden auf 100° erhitzt. Die Ausbeute erreicht dann 80% der Theorie. — Die Einw. der Halogene auf den *Natriumkarminondicarbonsäuretrimethylester* (IV.) führt zu Verbb., welche den von FLATOW (siehe oben) aus Natriumdiketohydrindencarbon-

IV.

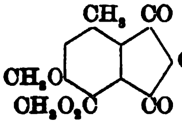


V.

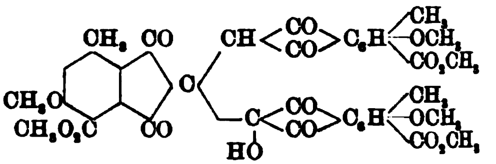


säureester erhaltenen völlig entsprechen. Als zu einer 60—80° w. Lsg. von 2 g des Na-Salzes in 500 ccm W. langsam 0,8 g Jod hinzugefügt wurden, entstand der *Dioxytriskarminonocarbonsäuredimethylester* (V.); weißes Pulver aus Bzl. + Lg.; zers. sich unscharf bei ca. 175°; sll., außer in W. und Lg.; in k. Alkali mit gelber Farbe l., welche durch Schütteln der h. Lsg. mit Luft kochenillerot wird; aus diesen Lsgg. fällen SS. ein rotes (Oxydations-)Prod., das in W. mit roter Farbe l. ist, Wolle rosa und Chrombeize schwach rosenrot färbt. — Durch Einleiten von Chlor in eine k. wss. Lsg. des Esters IV. bildet sich *Chlorkarminondicarbonsäuretrimethylester* (VI); Nadeln aus absolutem A.; F. 165—166°; spaltet beim Kochen mit W. Salzsäure ab. — Der analoge *Bromkarminondicarbonsäuretrimethylester*, $C_{15}H_{13}O_7Br$, entsteht durch Einw. von in CS_2 gel. Brom auf das im gleichen Solvens suspendierte Na-Salz III.; Nadeln aus wasserfreiem Methylalkohol; F. 168—170°; zll. in A., Ä.; unl. in W.; wird von W. leicht zers.; liefert, wie β-Brom-α,γ-diketohydrinden-β-carbonsäureester, mit NaJ unter Jodabscheidung die Na-Verb. IV. zurück. — Wird durch 5-stündiges Erhitzen mit dem 80-fachen Gew. gleicher Vol. Methylalkohol und W. im Rohr auf 100° in den *Oxytriskarminoncarbonsäuredimethylester* (VII.) übergeführt; weißes Pulver aus Bzl. + Lg.; zers. sich bei 275—276°; l. sich in k. Alkali mit braungelber

VI.



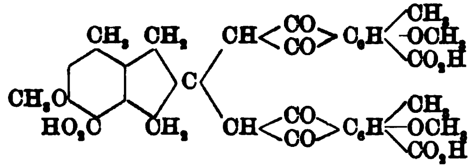
VII.



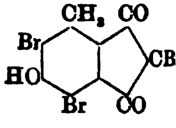
Farbe; durch Kochen mit konz. Alkali entsteht eine kochenillerote Lsg.; aus welcher SS. die *Oxytriskarminonmethylestercarbonsäure* (VIII.) als roten, bald verblassenden Nd. abscheiden, der, frischgefällt, in k. W. mit schön roter Farbe l. ist, sich nach dem Trocknen aber auch in sd. W. nicht mehr völlig l.; färbt Wolle rötlich, Chrombeize äußerst schwach rosa. Existiert wie das Oxytrisdiketohydrinden, (vgl. das voranstehende Ref.) auch in einer gelblichen, vermutlich tautomeren Modifikation; letztere bildet sich beim Verdunsten einer Acetonlsg. der roten Verb. über W. und geht durch Lösen in W. oder verd. Alkali wieder in die rote Form über.

Die weitere Bromierung des Bromkarminondicarbonsäuretrimethylesters war deshalb von Interesse, weil hierbei dem α- und β-*Bromkarmin* nahestehende Substanzen erhalten werden konnten, denn das α-Bromkarmin dürfte nichts anderes als ein *Tetrabromkarminon* (IX) sein. — Als der Ester, gel. in 50%iger Essigsäure, mit viel

VIII.

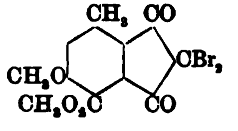


IX.

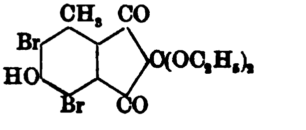


Brom 5—10 Minuten gekocht wurde, entstand der *Dibromkarminonocarbonsäuredimethylester* (X.); glänzende Nadeln aus verd. Essigsäure; F. 141—143°; scheidet aus alkoh.-essigsaurer NaJ-Lsg. Jod ab; gleichzeitig entsteht ein bromfreies, in Alkali

X.



XI.



mit roter Farbe l. Prod. — In ähnlich leichter Weise sind auch 2 Bromatome des α-Bromkarmins (in beiden Fällen wohl die in der β-Stellung des Diketohydrindenringes haftenden) austauschbar. Als die alkoh. Lsg. mit trockenem Ag_2O 1 Stunde gekocht wurde, liefs sich aus dem mit verd. Salpetersäure angesäuerten Filtrat vom AgBr *Dibromdiäthoxykarminon* (XI.) fällen; gelbe Nadeln; F. 182—184°; in h. Alkali und Soda mit gelber Farbe l.; färbt Wolle schwach gelblich, Beizen jedoch nicht an. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2153—63. 6/7. [26/6]. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule. Berlin.) STELZNER.

A. Seyewetz und **Blanc**, *Über eine nicht färbende Verbindung des Natriumtetrazotolylsulfits mit Äthyl-β-naphtylamin und ihre Umwandlung in einen Farbstoff.* Zur Erzielung einer guten Ausbeute bei der Darst. des *Natriumtetrazoditolylsulfits*, $SO_3Na \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N : N \cdot SO_3Na$, ist es nötig, das Dreifache der theoretischen Menge an Natriumsulfit zu verwenden. Mischt man eine wss. Lsg. dieser Verb. (1 Mol.) mit einer schwach angesäuerten Lsg. von Äthyl-β-naphtylaminchlorhydrat (2 Mol.), so scheidet sich ein orangegelbes Öl ab, das beim Rühren mit etwas k. A. krystallinisch wird:

$$\begin{matrix} SO_3Na \cdot N : N \cdot C_6H_3 \cdot CH_3 \\ SO_3Na \cdot N : N \cdot C_6H_3 \cdot CH_3 \end{matrix} + 2\,[C_{10}H_7 \cdot NH(C_2H_5) \cdot HCl] =$$

$$2\,NaCl + \begin{matrix} CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot NH \cdot N(SO_3H) \cdot C_{10}H_6 \cdot NH(C_2H_5) \\ CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot NH \cdot N(SO_3H) \cdot C_{10}H_6 \cdot NH(C_2H_5) \end{matrix}.$$

Orangegelbe Krystalle aus 30%ig., nicht über 80° h. A., zers. sich bei 160°, ohne zu schm., unl. in k., swl. in h. W., zl. in k., noch leichter in h. A., unl. in Ä., Bzl. und Chlf. Verd. SS. entwickeln in der Hitze, konz. SS. bereits in der Kälte SO_2, ohne dafs gleichzeitig Farbstoffbildung eintritt, Alkalien rufen in der alkoh. Lsg. Ndd. der in W. und A. swl. Alkalisalze hervor.

Wird diese nicht färbende Verb. mit A. 6—7 Stunden am Rückflufskühler gekocht, so verliert sie SO_2 und W. und geht in den Farbstoff $(C_2H_5)NH \cdot C_{10}H_6 \cdot N : N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH(C_2H_5)$ über. Rotes Pulver, zers. sich bei 150°, ohne zu schm., unl. in k., swl. in h. W., zl. in A., wl. in Ä., ll. in Aceton, Eg., unl. in verd. SS.; konz. SS. liefern violette bis blaue Lsgg. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 38—41. [1/7.*].) DÜSTERBEHN.

K. Kromer, *Über die Bildung von α-Methyl-β-oxybuttersäure*, $CH_3CH(OH) \cdot CH(CH_3)COOH$, *bei der Einwirkung von Barythydrat auf Jalapin.* — Entfernt man aus dem mittels Dampfdest. von flüchtigen SS. (Methyläthylessigsäure und Tiglinsäure) befreiten angesäuerten Einwirkungsprod. des $Ba(OH)_2$ auf Jalapin, (vergl. Z. Österr. Apoth.-V. **49**. 437; C. **95**. II. 449), die entstandene in Ä. unl. Jalapinsäure durch Behandlung mit wasserfreiem Ä. und behandelt die hierbei in Ä. gel. SS. mit $BaCO_3$, so erhält man ein in 90%ig. A. swl., nadelförmig krystallisierendes und ein in A. l. amorphes, gelbes Bariumsalz. Das in A. swl. Ba-Salz giebt mit H_2SO_4 zers. die fl. *α-Methyl-β-oxybuttersäure.* Der *Äthylester*, $CH_3CH(OH)CH(CH_3)COOC_2H_5$, ist eine angenehm riechende Fl., Kp. 176—180°, ll. in A. u. Ä., zl. in h. W., die mit PCl_5 in *Tiglinsäureester* übergeht. Die Methyloxybuttersäure geht ebenfalls durch Erhitzen auf 200° oder bei Ggw. von verd. H_2SO_4 oder mit HJ zers. in W. und Tiglinsäure über. — Die andere in A. l. amorphe Bariumverb. liefert, mit H_2SO_4 zers., eine gelbe, sauer reagierende Fl., welche zu $^1/_4$ aus α-Methyl-β-oxybuttersäure und zu $^3/_4$ aus dem *α-Methyl-β-oxybuttersäureesteranhydrid*, $CH_3CH(OH)CH(CH_3)COOCH(CH_3) \cdot CH(CH_3)COOH$, ll. in Chlf., A., Eg. besteht. Beim Verseifen des Esteranhydrids mit alkoh. KOH entsteht das in Blättchen krystallisierende Kaliumsalz der α-Methyl-β-oxybuttersäure. — Vf. folgert aus seinen Unterss., dafs beim Verseifen von

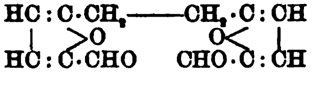
Jalapin zuerst Methyläthylessigsäure abgespalten wird, welche mit dem überschüssig angewandten $Ba(OH)_2$ zum Teil in α-Methyl-β-oxybuttersäure übergeht; letztere S. zerfällt dann weiter beim Erhitzen in W. und Tiglinsäure. — (Arch. der Pharm. **239**. 373—84. 6/7. [15/6.].) v. Soden.

N. Kromer, *Über den Essigsäureester des Jalapins und der Jalapinsäure.* — (Vgl. vorst. Rf.). — Jalapin kann als der Trimethyläthylacetylester der Jalapinsäure, $C_{34}H_{63}(C_5H_9O)_3O_{20}$, die Jalapinsäure, $C_{34}H_{66}O_{20}$, als Glucosidojalapinolsäure aufgefafst werden. Beide Substanzen lassen sich mit der 3fachen Menge Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (5stündiges Erhitzen auf 135° — Rohr) acetylieren. — *Pentaacetyljalapin*, $C_{34}H_{58}(C_5H_9O)_3(CH_3CO)_5O_{20}$, gelbe, amorphe M., Löslichkeit u. physikalische Eigenschaften analog denen des Jalapins. *Dekaacetyljalapinsäure*, $C_{34}H_{56}(CH_3CO)_{10}O_{20}$, hellgelbe, amorphe, in seidenglänzende Fäden ausziehbare M., unl. in W. In den Acetylderivaten dürfte die drastische Wirkung der Ausgangsprodd. auf den Darm verstärkt sein. — (Arch. der Pharm. **239**. 384—88. 6/7. [15/6.].) v. Soden.

N. Kromer, *Notiz zur Kenntnis der Purginsäure.* Die durch Spaltung des Convolvulins mit $Ba(OH)_2$ entstehende, in Ä. l. Purginsäure (Z. Österr. Apoth.-V. **49**. 520; C. **95**. II. 790. — Höhnel, Arch. der Pharm. **234**. 647; C. **97**. I. 418) ist ein Gemisch von α-Methyl-β-oxybuttersäure (Hauptbestandteil) mit dessen Esteranhydrid, $C_{10}H_{18}O_5$. (Vgl. die vorst. Reff.). — (Arch der Pharm. **239**. 389—92. 6/7. [15/6.].) v. Soden.

W. A. H. Naylor und **C. S. Dyer**, *Oroxylin.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 307.) Zur Darst. des *Oroxylins* extrahiert man die Rinde von Oroxylum indicum mit 90°/₀ A., konz. die Lsg. u. giefst sie in die achtfache Menge W., wobei sich Oroxylin neben Wachs, Fett u. Harz abscheidet. Die Fällung wird mit W. gewaschen, getrocknet und zur Entfernung der fremden Bestandteile erst mit Chlf., dann mit Äther und zuletzt mit PAe. extrahiert. Das zurückbleibende Oroxylin wird aus verd. A. umkrystallisiert. Es bildet goldgelbe Nadeln vom F. 225°, ll. in A., zl. in Ä., wl. in Chlf., unl. in Wasser. (J. Chem. Soc. London **79**. 354—56. 3/7.) Fahrenhorst.

H. J. H. Fenton u. **M. Gostling**, *Derivate des Methylfurfurals.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., s. S. 123.) *Chlormethylfurfural*, $C_6H_5O_2Cl$ = $CHO\cdot C_4H_2O\cdot CH_2Cl$, entsteht bei der Einw. von HCl auf Ketohexosen u. Cellulose. Das Chloratom ist sehr leicht beweglich. Die Lsg. in konz. Essigsäure giebt mit Phenylhydrazinacetat eine gelbe Fällung, welche von Bzl. oder Ä. nur zum Teil gel. wird. Aus diesen Lsgg. fällt PAe. eine orangegelbe, flockige Verb. vom F. 118—120°. Aus der Chlorverb. erhält man leicht 5-Methylfurfural, indem man sie mit einer konz. Lsg. von Zinnchlorür in Chlorwasserstoffsäure über Nacht stehen läfst, die Mischung mit Na_2CO_3 neutralisiert, im Dampfstrom destilliert und das Destillat mit Ä. ausschüttelt. *Acetoxymethylfurfural*, $C_8H_8O_4$ = $CHO\cdot C_4H_2O\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$, *Benzoxymethylfurfural*, $C_{13}H_{10}O_4$ = $CHO\cdot C_4H_2O\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$, entstehen aus der Chlorverb. durch Silberacetat, bezw. -benzoat. Beide bilden farblose Prismen. — *Difurfuryläthandialdehyd*, $C_{12}H_{10}O$ = (s. nebensteh. Formel) aus Brommethylfurfural durch Kochen mit fein verteiltem Ag in Bzl.-Lsg. bildet farblose Prismen, sll. in Eg., ll. in Bzl., wl. in W. Sublimiert bei höherem Erhitzen.



Der Aldehyd wird durch Silberoxyd oxydiert zur *Difurfuryläthandicarbonsäure*, $C_{12}H_{10}O_6$ = $COOH\cdot C_4H_2O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_4H_2O\cdot COOH$, kleine Prismen aus A., schm. unter Zers., ll. in A. und Alkalien, unl. in W. und Bzl. Ba-Salz, $C_{12}H_8O_6Ba$. Platten, ll. in h. W. Liefert beim Erhitzen mit Ätzkalk ein krystallisierendes Öl, wahrscheinlich Difurfuryläthan.

Bei Einw. von SO_2 auf das Chlor- oder Acetoxymethylfurfural entsteht dieselbe *Verbindung*, $C_{11}H_8O_4$, welche Vff. früher aus dem Brommethylfurfural erhalten haben. Diese Verb. ist entweder Methylfuril, $C_4H_3O \cdot CO \cdot CO \cdot C_4H_2O \cdot CH_3$, oder besitzt die Ketoaldehydformel, $CHO \cdot C_4H_2O \cdot CO \cdot C_4H_2O \cdot CH_3$. Sie reagiert mit 2 Mol. Phenylhydrazin unter B. eines Hydrazons, $C_{23}H_{20}O_2N_4$, welches sich in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe löst. Letztere geht durch MnO_2 in blau über. (J. Chem. Soc. London **79**. 807—16. 3/7.) FAHRENHORST.

Arthur Binz, *Reduktion des Indigos in einem wasserfreien Medium.* *Indigo* (1 g) in sd. Naphtalin (50 g) gelöst, wird durch Zinkstaub (5 g) in sauerstofffreier Atmosphäre zu einer smaragdgrünen Substanz reduziert. Auch bei Verwendung vollkommen getrockneten Zinkstaubes tritt dieselbe Rk. ein; da ferner durch besondere Verss. gezeigt wurde, dafs Zinkstaub mit Naphtalin keinen Wasserstoff entwickelt, ist der Eintritt der Reduktion auf das Metall zurückzuführen. Dieselbe Rk. erhält man, wenn auch langsamer, mit Zinkamalgam, nicht aber mit Zinkfeile. Extrahiert man die Schmelze mit sd. Naphtalin in einer SOXHLET'schen Hülse unter Luftabschlufs, so läuft das Naphtalin zuerst tief grün, dann fast farblos ab, enthält aber immer noch eine Substanz, die bei Luftzutritt Indigo abscheidet und erst durch tagelange Einw. des Naphtalins vollkommen ausgezogen wird. Aus dem Naphtalin läfst sich ein beträchtlicher Teil des angewandten Indigos neben Zinkoxyd abscheiden. Um festzustellen, welches das in Naphtalin l. Reduktionsprod. sei, untersuchte Vf. das Verhalten von trockenem Indigweifs u. Indigweifszink gegen Naphtalin. *Indigweifs.* Darst. Die Küpe wird mit S. ausgefällt und mit Benzaldehyd geschüttelt; dabei entsteht eine grüne Additionsverb., die sich auf Thon trocknen läfst. Sie verliert an der Luft langsam, mit PAe. extrahiert schnell, Benzaldehyd und hinterläfst Indigweifs als staubtrockenes, sich langsam bläuendes Pulver. In W. mit gelber Farbe etwas l. Wird durch schm. Naphtalin fuchsinrot gelöst und in eine Substanz verwandelt, die nicht wieder in Indigo übergeht u. von BINZ u. RUNG im Küpenschlamm aufgefunden wurde (Färberzeitung **12**. 85; C. **1901**. I. 1121). — *Indigweifszink*, $C_{16}H_{10}O_2N_2Zn$ (?). Darst. aus Indigweifscalcium (Kalkküpe) und verd. sd. Chlorzink- oder Zinkacetatlsg. Krystallinische, stark glänzende Blättchen, die sehr oxydabel sind, oder amorpher Nd., der sich teilweise unzersetzt trocknen läfst. Zeigt beim Extrahieren mit sd. Naphtalin nach Beseitigung der ersten, stark Indigo haltenden Anteile, dieselben Erscheinungen wie der mit trockenem Zinkstaub reduzierte Indigo. Indigweifszink entsteht ferner durch Eintragen von trockenem Indigweifs und Zinkoxyd in sd. Naphtalin; hierbei tritt auch die grüne Färbung auf. Vf. weist durch besondere Verss. nach, dafs Indigweifszink das Hauptprod. der Einw. von Zinkstaub auf Indigo in sd. Naphtalin ist. Bei den Verss. zur Isolierung des Salzes und zur Regenerierung des Farbstoffs wird aber immer ein Teil des Indigweifs zersetzt.

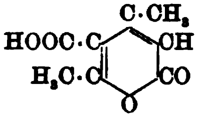
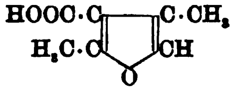
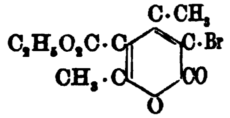
Vf. wendet sich schliefslich gegen einen Angriff von HABER (Z. physik. Ch. **32**. 285; C. **1900**. I. 578), der die Ansicht von BINZ u. HAGENBACH bekämpft hat, dafs das Metall der Kathode bei der elektrolytischen Reduktion auf den Indigo wirkt. Die vorstehende Arbeit bringt einen neuen Beweis, dafs Metall direkt mit Indigo in Rk. treten kann. (J. pr. Chem. [2] **63**. 497—516. 29/6. [April.] Bonn.) RASSOW.

F. R. Japp u. W. Maitland, *Bildung von Carbazolen, eine vorläufige Mitteilung.* Ebenso wie in E. FISCHER's Synthese der Indole β-Phenanthrol in der Ketoform mit Phenylhydrazin reagiert unter B. von Phenyl-β-phenanthrylcarbazol (s. JAPP u. FINDLAY, J. Chem. Soc. London **71**. 1117; C. **97**. II. 1072) war anzunehmen, dafs auch β-Naphtol sich ähnlich verhält. Erhitzt man β-Naphtol mit Phenylhydrazin in Ggw. von etwas Phenylhydrazinchlorhydrat, so entsteht ein *Phenyl-β-naphtylcarbazol*, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_{10}H_6 \end{matrix} > NH$, vom F. 134—135°. Mit Phenylhydrazin oder Phenylhydrazin-

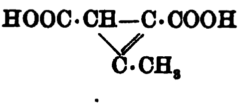
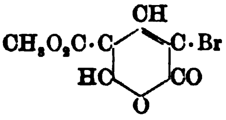
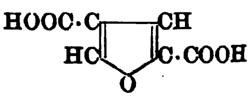
chlorhydrat allein tritt keine Rk. ein. Vff. fanden nun, daſs diese Verb. identisch ist mit dem von SCHÖPFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 269; C. **96**. I. 600) aus Phenyl-β-naphtylcarbazolcarbonsäure dargestellten Phenyl-β-naphtylcarbazol, für welches er den F. 120° angiebt. Diese Angabe, wie diejenige der Schmelzpunkte des Nitroso-, Acetyl- und Benzoylderivats beruhen auf einem Irrtum SCHÖPFF's. Es schm. vielmehr das Carbazol bei 134—135°, das Nitrosoderivat bei 144—145°, das Acetylderivat bei 149° und das Benzoylderivat bei 189,5°.

Aus α-Naphtol entsteht beim Erhitzen mit Phenylhydrazin und dessen Chlorhydrat das schon von KYM enthaltene Phenyl-α-naphtylcarbazol vom F. 225,5°, doch geht die Rk. schwieriger von statten als bei dem β-Naphtol. Vff. sind beschäftigt, diese Rk. auf andere Phenole und Arylhydrazine auszudehnen. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 176—77. 3/7.) FAHRENHORST.

Franz Feist, *Überführung der Cumalinsäure in ein Isomeres der Dehydroschleimsäure.* Wie der Vf. (Ber. Dtsch. chem Ges. **26**. 759) gezeigt hat, wird die Dimethylcumalinsäure (Isodehydracetsäure; I.) von Brom + W. in der Kälte in die 2,4-Dimethylfurfuran-3-carbonsäure (II.; FEIST, MOLZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1766; C. **99**. II. 185), ein Isomeres der Pyrotritarsäure, hergeführt; andererseits liefert der Dimethylcumalinsäureäthylester mit Brom ein Monobromderivat (III.),

I.  II.  III. 

welches durch Kochen mit konz. Kali in Essigsäure und Methyltrimethenyldicarbonsäure (IV.) gespalten wird. — Letztere S. ist das erste Derivat eines ungesättigten Kohlenstoffdreirings; um ev. zum Trimethenyl selbst zu gelangen, wurden die obigen Rkk. auf die Cumalinsäure übertragen. Die Verss. haben jedoch bisher nur zur Gewinnung des Furfuranderivats, der mit der Dehydroschleimsäure isomeren Furfuran-2,4-dicarbonsäure, geführt. — Löst man 5 g Bromcumalinsäuremethylester (V.; v. PECHMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2396; LIEBIG's Ann. **264**. 275) in 20 g W. + 10 g Kali, kocht 20 Min., neutralisiert nach dem Abkühlen mit verd. Schwefelsäure, dampft ein, extrahiert mit Aceton, streicht den halbfesten Rückstand der Acetonlsg. auf Thon, wäscht ihn mit Lg. u. krystallisiert aus W. um, so gewinnt man mit nahezu quantitativer Ausbeute die *Furfuran-2,4-dicarbonsäure* (VI.) in atlasglänzenden

IV.  V.  VI. 

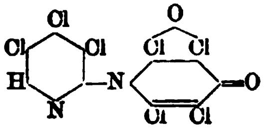
glänzenden Blättchen, die bei 266° schm., sublimierbar sind und zum Teil unzers. destillieren. Die in h. W., A., Aceton ll., in k. W., Chlf., CS_2, Eg. zwl., in Ä. und Lg. wl. S. entfärbt Sodapermanganat und Bromwasser sofort, reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. aber nicht; CO_2 aus ihr abzuspalten, gelang nicht. — Ca-Salz, $C_6H_2O_5Ca$ + $3H_2O$. Zu Krusten vereinigte Nädelchen. — Ba-Salz, $C_6H_2O_5Ba$ + $4H_2O$. Rosettenförmig angeordnete, kurze Nadeln. — Ag-Salz, $C_6H_2O_5Ag_2$. Feinkrystallin., sehr lichtbeständiger Nd.; wird durch längeres Kochen mit h. W. zers. — Dimethylester, $C_4H_2O(COOCH_3)_2$, durch Einleiten von HCl in die methylalkoh. Lsg. der S. gewonnen; glänzende, flächenreiche Prismen aus Methylalkohol; F. 109—110°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1992—96. 6/7. [13/6.] Chem. Inst. d. Univ. Kiel.) STELZNER.

R. Fosse, *Über das Dinaphtoxanthen.* Zur Darst. des *Bromdinaphtoxanthens*, $Br \cdot CH<(C_{10}H_6)_2>O$, fügt man 1 Mol. Brom zu einer h. Lsg. des Dinaphtoxanthens in Bromoform, destilliert letzteres im Vakuum ab und nimmt den Rückstand mit h. Eg. auf. Schöne rote, grün reflektierende Prismen, im Aussehen an Fuchsin erinnernd, enthalten Krystall-Eg., F. 218—220°, ll. in den verd., wl. in den konz. Halogenwasserstoffsäuren, krystallisieren aus HBr in goldroten Nadeln, die Krystallwasser u. Krystall-HBr enthalten, verbinden sich mit $HgCl_2$, $HgBr_2$ und $PtCl_4$. Durch sd. A. wird die Verb. zers., es entstehen HBr, Acetaldehyd und Dinaphtoxanthen:

$$Br \cdot CH<(C_{10}H_6)_2>O + C_2H_6O = HBr + C_2H_4O + CH_2<(C_{10}H_6)_2>O.$$

Wird das Bromdinaphtoxanthen mit NH_3 in alkoh. oder auch wss. Lsg. behandelt, so entsteht das *Bisdinaphtoxanthenamin*, $O<(C_{10}H_6)_2>CH \cdot NH \cdot CH<(C_{10}H_6)_2>O$, glänzende Krystalle aus Chlf., F. 230° unter Zers., wird durch HBr zu NH_4Br und Bromdinaphtoxanthen, durch HCl zu NH_4Cl u. *Chlornaphtoxanthen*, $Cl \cdot CH<(C_{10}H_6)_2>O$, zers. Letztere Verb. entsteht auch durch direkte Einw. von Cl auf Dinaphtoxanthen, schöne rote Nadeln, F. 150°, wird durch sd. A. in HCl, Acetaldehyd und Dinaphtoxanthen zers., verbindet sich mit $HgCl_2$, $HgBr_2$ u. $PtCl_4$; die Pt-Verb. besitzt die Zus. $PtCl_4 + 2[Cl \cdot CH<(C_{10}H_6)_2>O]$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 100—2. [8/7.*].)
DÜSTERBEHN.

W. J. Sell und **F. W. Dootson**, *Die Chlorderivate des Pyridins. Teil VII. Einige Kondensationsprodukte.* (Kurzes Referat nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 128.) *Verbindung* $C_{10}HO_2N_2Cl_7$ =



entsteht aus der Verb. $C_{10}HON_2Cl_9$ durch Einw. von 80%iger H_2SO_4. Würfel aus Eg., F. 146 bis 147°. (J. Chem. Soc. London **79**. 899—905. 3/7. Cambridge. Univ.-Lab.) FAHRENH.

H. G. Madan, *Über die kolloidale Form des Piperins mit besonderer Berücksichtigung ihrer optischen Brechung und Dispersion.* (J. Chem. Soc. London **79**. 922—27. 3/7. — C. **1901**. II. 130.) FAHRENHORST.

A. Astruc, *Wirkung der pflanzlichen Alkaloide auf einige Indikatoren.* Derivate des Pyridins. Die sich vom Piperidin ableitenden Alkaloide (*Coniciin*, *Conhydrin*, *Sparteïn*) sind starke Basen, sie reagieren in wss. Lsg. mit dem Phenolphtaleïn, Methylorange und der Rosolsäure, während die sich von Pyridin ableitenden Alkaloide (*Nikotin*, *Pilokarpin*) im gleichen Lösungsmittel auf das Phenolphtaleïn nicht einwirken. Andererseits beeinflussen die ersteren im neutralen Medium (Bzl. z. B.) das Helianthin u. die Rosolsäure, die letzteren dagegen nur das Methylorange. Sparteïn insbesondere neutralisiert in wss. Lsg. in Ggw. von Rosolsäure oder Phenolphtaleïn 1 Mol., in Ggw. von Helianthin 2 Mol. HCl. Es ergiebt sich hieraus, daſs das Sparteïn zwei verschiedene Basicitäten besitzt, ferner daſs es keine 2 Pyridinkerne und, da es im neutralen Medium sich Rosolsäure gegenüber wie eine einwertige Base verhält, den Piperidin- und nicht den Pyridinkern enthält.

Derivate des Trapanins. Das *Trapanin* ist wie das Piperidin eine starke Base. Das *Atropin* und *Hyoscyamin* zeigen in wss. Lsg. die gleiche Basicität, wie das Trapanin; sie sind also einbasisch. In Benzollsg. dagegen reagiert das Trapanin gegenüber der Rosolsäure alkal., das Atropin u. Hyoscyamin neutral. Das *Ecgonin* u. *Benzoylecgonin* sind in wss. Lsg. ohne Wirkung auf die 3 Indikatoren, in Benzollsg. dagegen in Ggw. von Helianthin einwertige Basen, in Ggw. von Phenolphtaleïn einwertige SS., in Ggw. von Rosolsäure neutral.

Derivate des Chinolins. Das *Chinin* ist in wss. Lsg. dem Phenolphtaleïn

gegenüber neutral; es beansprucht in Ggw. von Rosolsäure 1 Mol., in Ggw. von Helianthin 2 Mol. HCl zur Neutralisation; in Bzllsg. reagiert das Chinin nur auf Methylorange, und zwar als zweiwertige Base. Die gleichen Beobachtungen machte Vf. beim *Cinchonin*, *Cinchonidin*, *Cinchonamin*, *Chinidin* etc.

Derivate des Oxazins und Isochinolins. *Codeïn*, *Morphin* und *Thebain* sind in wss. Lsg. in Ggw. von Rosolsäure annähernd titrierbar, *Papaverin*, *Narkotin* und *Narceïn* dagegen neutral; gegenüber Helianthin verhalten sie sich alle wie einwertige Basen. In Benzollsg. reagieren diese Alkaloide in gleicher Weise mit Methylorange; Morphin und Narceïn sättigen in Ggw. von Phenolphtaleïn 0,9—1 Mol. S.

Alkaloide, welche einen kondensierten Pyridinkern unbekannter Konstitution enthalten. *Aconitin*, *Veratrin*, *Strychnin*, *Brucin* sind schwache Basen, und reagieren nur mit Helianthin.

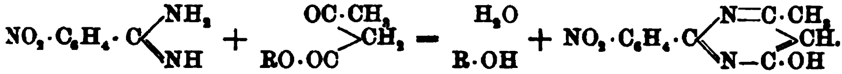
Derivate des Purins. Krystallisiertes *Caffeïn* ist den drei Indikatoren gegenüber neutral, entwässertes Caffeïn reagiert in Benzollsg. deutlich mit Methylorange, ohne indessen nur annähernd durch dieses titriert werden zu können. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 98—100. [8/7.*].) DÜSTERBEHN.

J. **Gadamer**, *Die Beziehungen des Hyoscyamins zu Atropin und des Scopolamins zu i-Scopolamin.* (Schlufs von S. 128.) Ebenso wie beim Hyoscyamin konnte die hydrolytische Spaltung des Atropins in i-Tropin und r-Tropasäure titrimetrisch verfolgt werden.

Scopolamin. Sowie das Hyoscyamin, der l-Tropasäure-i-tropinester, in Atropin, den r-Tropasäure-i-tropinester (nicht i-Tropasäure-i-tropinester wie auf S. 129, Zeile 1 gesagt; r = racemisch. d. Ref.) übergeht, so wandelt sich in alkoh. Lsg. unter dem Einflufs von Alkalien u. Basen, wie Tropin (l. c.), das Scopolamin, der l-Tropasäure-i-scopolinester, in i-Scopolamin, den r-Tropasäure-i-scopolinester (= Atroscin HESSE) um, während in wss. Lsg. hydrolytische Spaltung zu Tropasäure u. i-Scopolin erfolgt (K_2CO_3 wirkt langsamer wie Alkali). — Die geringere Basicität des Scopolamins und Scopolins gegenüber dem Hyoscyamin und Tropin kommt jedoch dadurch zum Ausdruck, dafs Scopolamin, sei es allein oder in Ggw. von Scopolin, in absolut alkoh. Lsg. noch nicht racemisiert wird. Dem entsprechend erfolgt auch „Autohydrolyse“ hier viel langsamer. — Scopolamin hat $[\alpha]_D^{20} = -18°$ in alkoh. Lsg., $-28°$ in wss. Lsg. (höher wie bisher angenommen). Scopolaminbromhydrat $[\alpha]_D = -15{,}72°$ in alkoh. Lsg. — Reine *l-Tropasäure* (durch Einw. von Tropin auf wss. Scopolaminlsg. erhalten, aus W. umkrystallisiert, Nadeln, F. 125—126° $[\alpha]_D = -71{,}81°$) verändert ihr Drehungsvermögen durch Alkalien nicht. Diese auffallende Thatsache ist bei der Inaktivierung der links drehenden Alkaloide Hyoscyamin und Scopolamin durch Basen sehr zu beachten, indem die dabei etwa entstehende l-Tropasäure natürlich eine völlige Inaktivierung verhindert. —

Zur Prüfung des Atropinsulfats. Nach dem D. A.-B. IV soll Atropin. sulfuric. aus einem Atropin vom F. 115,5° dargestellt werden und selbst „gegen 180°“ schm. Durch diese Forderung soll ein Gehalt an Hyoscyaminsulfat möglichst ausgeschlossen werden. — Ein hyoscyaminfreies Atropin ist jedoch, wie die Firma MERCK dem Vf. mitteilt, nicht darstellbar. Das vom Vf. auf Grund vorstehender Unterss. hergestellte reine, inaktive Atropin zeigte direkt F. 115—116°, pulverisiert F. 112—113°. Sein Sulfat schm. über H_2SO_4 getrocknet bei 183—184,5°; der F. dieses Präparates lag beim zweiten Schmelzen (ohne vorheriges Trocknen über H_2SO_4) viel tiefer bei 156—160°. Von neuem über H_2SO_4 getrocknet und wie vorstehend zweimal geschm., waren die FF. 187—188°, bezw. 160—161°. Hieraus folgt, dafs Spuren von Feuchtigkeit den F. stark herabdrücken, u. die Probe des D. A.-B. unbrauchbar ist. Am einfachsten prüft man auf Gehalt an Hyoscyaminsulfat mittels des Polarisationsapp. (Arch. der Pharm. **239**. 321—36. 6/7.) v. SODEN.

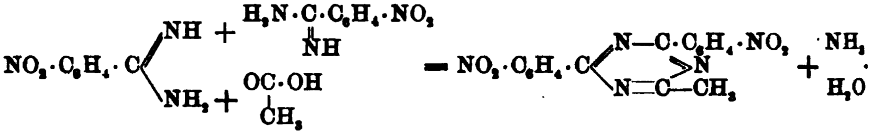
Theodor Rappeport, *I. Über einige Pyrimidine und Kyanidine aus p-Nitrobenzamidin. — II. Versuch zur Darstellung des o-Nitrobenzimidoäthers.* Zur Ergänzung der analogen Verss. von PINNER („Die Imidoäther") wurde die Einw. von *β*-Ketonsäureestern und Essigsäureanhydrid auf das *p-Nitrobenzamidin*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH_2$, studiert. Bleibt das Chlorhydrat des letzteren (nach WÜLFING rhombische Prismen) mit den äquimolekularen Mengen Acetessigester und 10°/₀ig. Natronlauge 8—14 Tage stehen, so bildet sich *μ-p-Nitrophenyl-1-methyl-3-oxypyrimidin:*



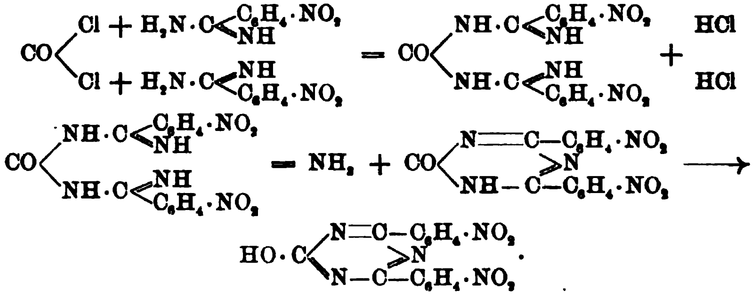
Nadeln aus Essigsäure; F. 296°; swl. in W., A., Ä., Aceton, Bzl.; ll. in Alkalien, SS., Pyridin. — Ag-Salz, $C_{11}H_8O_3N_3Ag$. Weifser Nd. — *μ-p-Aminophenyl-1-methyl-3-oxypyrimidin*, $C_{11}H_{11}ON_3$, aus der Nitroverb. durch Sn + HCl; mikr. Prismen aus sehr verd. A.; F. 233°; wl. in W., Ä., Aceton, Bzl.; ll. in SS., Alkalien, A., Pyridin. — Pt-Salz, $(C_{11}H_{11}ON_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe, stark lichtbrechende Prismen; zers. sich bei 250°; wl. in W., k. Salzsäure. — Ag-Salz, $C_{11}H_{10}ON_3Ag$. Weifser Nd.; ll. in Ammoniak; wird von h. W. zers. — *μ-p-Nitrophenyl-1,2-dimethyl-3-oxypyrimidin*, $C_{12}H_{11}O_3N_3$, aus Methylacetessigester und p-Nitrobenzamidin; Nadeln aus Essigsäure; schm. noch nicht bei 305°; wl.; aufser in Alkalien und SS. — *μ-p-Aminophenyl-1,2-dimethyl-3-oxypyrimidin*, $C_{12}H_{13}ON_3$. Gelbliche, glänzende Blättchen aus verd. A.; F. 287° unter Zers.; wl. in W.; ll. in A. — Pt-Salz, $(C_{12}H_{13}ON_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Gelbe, stark glänzende Prismen; wl. in W.; ll. in h. Salzsäure. — *μ-p-Nitrophenyl-1-methyl-2-äthyl-3-oxypyrimidin*, $C_{13}H_{13}O_3N_3$, aus Äthylacetessigester und p-Nitrobenzamidin; gelbliche, seidenglänzende Nadeln aus 50—60°/₀iger Essigsäure; F. 292° unter Zers.; unl. in W.; ll. in Eg., SS., Alkalien. — *μ-p-Aminophenyl-1-methyl-2-äthyl-3-oxypyrimidin*, $C_{13}H_{15}ON_3$. Bräunliche, kleine Prismen aus verd. A.: F. 246° unter Zers.; wl. in W.; ll. in A., SS., Alkalien. — Pt-Salz, $(C_{13}H_{15}ON_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Mikr. gelbe Prismen; zers. sich bei 275°; ll. in h. konz. Salzsäure. — *μ-p-Nitrophenyl-1-methyl-2-benzyl-3-oxypyrimidin*, $C_{18}H_{15}O_3N_3$, wurde durch mehrstündiges Erwärmen äquimolekularer Mengen Benzylacetessigester, p-Nitrobenzamidinchlorhydrat und 10°/₀iger Natronlauge auf 50—60° erhalten; gelbliche Nadeln aus 60°/₀iger Essigsäure; F. 264°; ll. in A., Eg., SS., Alkalien. — Bleibt ein Gemisch äquivalenter Mengen von salzsaurem p-Nitrobenzamidin, Oxalessigester und Natronlauge stehen, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein dunkles Öl ab, das schliefslich zu einem Krystallkuchen erstarrt. Wird nach 2 Tagen abfiltriert, so setzt das Filtrat allmählich die weiter unten beschriebene Verb. $C_{18}H_{11}O_{12}N_3$ ab. Kocht man den Krystallkuchen mit W. aus, so hinterbleibt *Äthoxalylacetyl-p-nitrobenzamidin*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOC_2H_5$; kleine, braune Prismen; F. 205° unter Zers.; kl. in W., Ä., Bzl., Chlf.; ll. in A., Pyridin, Alkalien. — Aus der wss. Lsg. setzt sich beim Erkalten ein dunkles Öl ab, das nur schwer erstarrt; es dürfte *μ-p-Nitrophenyl-3-oxypyrimidin-1-carbonsäure-p-nitrobenzamidid:*

sein, weil aus seiner wss. Lsg. Natronlauge p-Nitrobenzamidin, Salzsäure dagegen *μ-p-Nitrophenyl-3-oxypyrimidin-1-carbonsäure*, $C_{11}H_7O_5N_3$, abscheidet. Letztere wird am bequemsten aus dem bei der Einw. von Oxalessigester auf p-Nitrobenzamidin entstehenden Krystallkuchen bereitet, indem man denselben in Natronlauge l. und nach 24 Stdn. mit Salzsäure fällt; mikr. Krystalle aus Eg.; F. 261—262° unter Zers.; kl. in W.; ll. in h. A.; unl. in verd. Mineralsäuren; liefert mit Basen zwei Reihen von Salzen. — Das NH_4-Salz giebt mit fast allen Schwermetallen Ndd., die von

Essigsäure nicht zersetzt werden; mit $BaCl_2$ z. B. entsteht das basische Ba-Salz, $C_{11}H_5O_5N_3Ba$, als krystallinischer Nd., der aus der Luft CO_2 aufnimmt und in h. W. ll. ist. Von verdünnter Essigsäure wird dieses Salz in das neutrale Ba-Salz, $(C_{11}H_6O_5N_3)_2Ba$, umgewandelt, das aus h. W. krystallisiert. — Die oben erwähnte *Verbindung* $C_{23}H_{31}O_{12}N_3$ ist ein Additionsprod. aus 1 Mol. p-Nitrobenzamidin und 2 Mol. Oxalessigester; gelbe, kleine Prismen aus Bzl.; F. 128° unter Zers.; ll. in W., A., Ä.; wird von Alkalien zerlegt. — Kocht man p-Nitrobenzamidin (bezw. dessen Chlorhydrat + Na-Acetat) $^1/_2$ Stde. mit der 4—5-fachen Menge Essigsäureanhydrid, so bildet sich, neben reichlichen Mengen *Acetyl-p-nitrobenzamid*, $NO_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot COCH_3$ (flache Nadeln aus Eg.; F. 221°; ll. in A., Aceton, Natronlauge; wl. in Chlf., Bzl., SS.), *Bis-p-nitrophenylmethylkyanidin:*



Gelbe, flache Nadeln; F. 280°; kl. in A., Bzl., W.; ll. in Chlf., Aceton, Eg. — Versetzt man eine Lsg. von salzsaurem p-Nitrobenzamidin mit 4 Mol.-Gew. Natronlauge und fügt langsam $^1/_2$ Mol.-Gew. in Toluol gel. Phosgen hinzu, so scheidet sich beim Erwärmen eine gelbe, weiche M. ab; beim Auskochen derselben mit A. geht Bis-p-nitrobenzamidinharnstoff in Lsg., während Bis-p-nitrophenyloxykyanidin ungel. zurückbleibt. Die Rk. ist demnach wie folgt verlaufen:



Bis-p-nitrobenzamidinharnstoff, $C_{15}H_{12}O_5N_6$. Gelbe, viereckige, flache Blättchen aus Eg., die nach WÜLFING dem tetragonalen System angehören; F. 284° unter Zers. (Entw. von NH_3 und B. des Kyanidinderivates); ll. in A., W.; swl. in Bzl., Aceton, Ä., Lg. — *Bis-p-nitrophenyloxykyanidin*, $C_{15}H_9O_5N_5$. Gelbe Nadeln aus Eg., die bei 305° noch nicht schm.; ll. in verd. Natronlauge und Pyridin; swl. in A., W., Ä., Aceton, Bzl., Lg.

Wie PINNER schon mitgeteilt hat, geben diejenigen aromatischen Nitrile, bei welchen o-ständig zur Cyangruppe eine Seitenkette haftet, keine Imidoäther; jetzt hat sich herausgestellt, daſs auch das *o-Nitrobenzonitril*, $NO_2\cdot C_6H_4\cdot CN$, A. nicht anlagert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1983—92. 6/7. [15/6.] Lab. von Prof. PINNER. Berlin.)
STELZNER.

Physiologische Chemie.

N. Kromer, *Über das Vorkommen von Saccharose in den Früchten von Paris quadrifolia L.* Aus den mit PAe. entfetteten (fettes Öl = 17 %) trockenen Früchten der Einbeere konnte Vf. mit h. 96%ig. A. Saccharose in monoklinen Krystallen

extrahieren. — Ferner hat Vf. den roten Farbstoff dieser Früchte in alkoh. Lsg. mikrospektroskopisch untersucht. (Arch. der Pharm. **239**. 393—95. 6/7. [15/6.] Kasan.) v. Soden.

Ludwig Weil, *Beiträge zur Kenntnis der Saponinsubstanzen und ihrer Verbreitung*. Vf. untersucht eine Anzahl Pflanzen auf Saponin; die Isolierung desselben, sowie der Saponinsäuren geschah im allgemeinen nach der von Kobert und seinen Schülern angewandten Bleimethode (vgl. Kruskal, Arb. d. pharmakol. Inst. Dorpat 6. 1; C. **91**. II. 543). — Camellia theifera Griff; die reifen, von der Schale befreiten Samen des Theestrauches enthielten 0,05 % *Theesaponinsäure* und 10% *Theesaponin*, die unreifen Samen etwas weniger. Frucht- und Samenschalen enthielten sehr wenig, Blätter kein Saponin; die Wurzel 4%, die Äste 2,5% Saponin. — Aesculus Hippocastanum L. Aus den entschälten und getrockneten Samen wurden 10% Saponin gewonnen. — Sappindus Mukorossi Gärtn., Saponingehalt des Fruchtfleisches der getrockneten Beeren 10,5%. — Acacia concinna D. C. enthält im Fruchtfleisch 5% Saponin, Acacia conc. var. rugata Ham. 4%, die Rinde jedoch nur ca. 2%. — Balanites Roxburghii Planchon, Saponingehalt des Fruchtfleisches ca. 7%. — Illipe latifol. Engl. Lufttrockene Samenkotyledonen = 9,5% Saponin. — Barringtonia Vriesei T. u. B., Rinde = 1%, Samen 8% Saponin. Eigenschaften der Saponinsubstanzen. Die erhaltenen Saponine zeigen mit den bereits bekannten Saponinen anderer Pflanzen in chemischer, physikalischer und physiologischer Beziehung große Übereinstimmung, und kommt ihre Zus. derjenigen der bereits bekannten Glieder der Reihe $C_nH_{2n-8}O_{10}$ sehr nahe (vgl. Kobert, Pharm. Post **25**. 1141; C. **93**. I. 33). Sie werden leicht mit 2%ig. H_2SO_4 in Sapogenin und Zucker zers., geben die bekannte Schwefelsäurerk., geben mit Harzen, Fetten und ätherischen Ölen etc. Emulsionen und schäumen in W. wie Seifenlsgg. (Arch. der Pharm. **239**. 363—73. 6/7. [6/6.] Straßburg. Pharm. Univ.-Inst.) v. Soden.

F. Malméjac, *Über ein neues Alkaloid aus dem Hollunder*. Der schwarze Holunder (Sambucus nigra) besitzt eine diuretische und purgative Wirkung, welche auf die Ggw. eines Alkaloids schon lange hindeutete. Vf. hat das letztere aus der Rinde von Sambucus nach dem Stas'schen Verf. gewonnen. Die salzsaure Lsg. des krystallisierenden Alkaloids nimmt mit Tanret's Reagens eine weiß-gelbliche, mit Bouchardat's Reagens eine braune Farbe an. Die Kryställchen des Alkaloids scheinen unter Wasseraufnahme aus der Luft sehr zerfließlich zu sein. Die wss. Lsg. wird durch die gebräuchlichen Alkaloidfällungsmittel niedergeschlagen. Sie schmeckt bitter und hinterläßt ein eigentümliches Jucken auf der Zunge. — Außer diesem Alkaloid, das nicht näher vom Vf. untersucht worden ist, ließ sich in den Rinden ein Gerbstoff, ein purgierend wirkendes Harz, das wie Scammoniumharz roch, und ein gelblich-rotes Öl, das stark nach Holunder roch, nachweisen. — Holunderblätter gaben bei gleicher Behandlung das nämliche Resultat. Vf. wird die Unters. des Alkaloids, das er *Sambucin* nennt, fortsetzen. (J. Pharm. Chim. [6] **14**. 17 bis 19. 1/7. [5/6.*].) Proskauer.

d'Arsonval, *Der osmotische Druck und seine Rolle als Verteidigungsmittel gegen den Frost in der lebenden Zelle*. Vf. hat bereits früher gezeigt, daß das animalische oder vegetabilische Gewebe bei der Berührung mit flüssiger Luft äußerst hart und leicht zerreiblich wird, daß aber andererseits die Bierhefe, der Pyocyaninbacillus u. verschiedene pathogene Mikroben selbst bei wochenlangem Verweilen in flüssiger Luft ihre Lebensfähigkeit behalten. Diese Widerstandsfähigkeit gegen derart niedrige Temperaturen ist eine Folge des in den kleinen Zellen herrschenden außerordentlich hohen osmotischen Druckes. Man müßte demnach eine solche lebende Zelle durch die Kälte töten können, wenn man zuvor ihren osmotischen Druck erniedrigt. In

der That widersteht die Bierhefe, wenn sie zuvor in hypertonische Lsgg. von NaCl, KNO_3 oder Glycerin gelegt worden war, welche, unfähig sie zu töten, ihren osmotischen Druck stark herabsetzen, der durch die flüssige Luft erzeugten niedrigen Temperatur nicht mehr. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 84—86. [8/7.*].) DÜSTERB.

H. Devaux, *Allgemeinheit der Fixierung der Metalle durch das Zellgewebe.* Vf. hat nachgewiesen, daſs alle Metalle, die in ihren Rkk. genügend scharf zu erkennen sind und einen deutlich basischen Charakter besitzen (K, Li, Na, Ca, Sr, Ba, Fe, Ni, Co, Cd, Cu, Pb, Ag), durch das Zellgewebe der Pflanzen fixiert werden. Wahrscheinlich ist dies auch beim Mn, Mg und Al der Fall, doch lieſs es sich hier aus Mangel an genügend scharfen Rkk. nicht nachweisen. Au, Pt und Cr werden nicht fixiert, Hg kaum. Die Menge des vom Zellgewebe fixierten Metalls ist stets sehr gering und kann dadurch, daſs man die Pflanzenschnitte in konz. Lsgg. legt, nicht merklich gesteigert werden. Andererseits ist die Energie, mit der die Fixierung erfolgt, ziemlich beträchtlich, denn sie geht noch in sehr verd. Lsgg. vor sich, und es wird eine merkliche Menge der sll. Metallsalze, z. B. der Alkalimetallsalze, in unl. Form zurückgehalten. Das auf diese Weise durch das Gewebe fixierte Metall kann durch ein anderes Metall, welches der Pflanze in Form seiner Salzlsgg. dargeboten wird, verdrängt werden. Es tritt hier Massenwirkung auf; der Ersatz kann sich im umgekehrten Sinne wiederholen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 58—60. [1/7.*].) DÜSTERBEHN.

L. Spiegel, *Über die Zusammensetzung von Nierensteinen.* II. Mitteilung. Vf. hat neuerdings eine groſse Anzahl von Nierenkonkrementen hinsichtlich ihrer chemischen Zus. einer Unters. unterworfen, deren Ergebnisse im allgemeinen mit den früher publizierten (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **9**. 318; C. **1900**. I. 616) übereinstimmen. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **11**. 307—16. 9/7. [31/5.] Berlin.) v. SODEN.

Maurice Nicloux, *Übergang des Kohlenoxyds von der Mutter in den Fötus.* (Vgl. S. 313.) Das CO des Blutes geht von der Mutter in den Fötus über. Wenn die Versuchstiere (Meerschweinchen) Luft einatmeten, welche CO im Verhältnis von 1 : 1000 bis 1 : 10000 enthielt, so war der CO-Gehalt des Blutes bei der Mutter und beim Fötus der gleiche. Stieg der CO-Gehalt der Luft über 1 : 1000, so enthielt das Blut des Fötus weniger CO, als das der Mutter, und zwar wurde der Unterschied um so gröſser, je kürzer das in diesem Falle tödlich wirkende Gasgemisch von dem Tiere eingeatmet wurde. Weiter ergab sich, daſs das von GRÉHANT beim Hund beobachtete Gesetz der CO-Absorption auch für das Meerschweinchen gilt. Man kann also dieses Tier ebenfalls für den quantitativen physiologischen Nachweis des in einer zum Atmen ungeeigneten Atmosphäre enthaltenen Kohlenoxyds benutzen. Bezüglich des Mechanismus des Kohlenoxydüberganges von der Mutter zum Fötus muſs ein Zerfall des im mütterlichen Blute enthaltenen Kohlenoxydhämoglobins in in der Placenta angenommen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 67—69. [1/7.*].) DÜSTERBEHN.

Max Oker-Blom, *Tierische Säfte und Gewebe in physikalisch-chemischer Beziehung. V. Mitteilung. Die Resorptions- und Sekretionsvorgänge im allgemeinen.* (Vgl. PFLÜGER's Arch. **79**. 528; C. **1900**. II. 487). Wird in ein durch eine halbdurchlässige (Ferrocyankupfer-) Membran verschlossenes u. mit Steigrohr (*B*) (Fig. 24) versehenes Gefäſs (*A*) $CuSO_4$-Lsg. von bestimmter Konzentration gefüllt u. dies Gefäſs dann in einen Cylinder (*C*) eingetaucht, der NaCl-Lsg. von höherer Konzentration enthält, so tritt nach dem anfänglichen Sinken der $CuSO_4$-Säule im Steigrohr *B* alsbald ein Stillstand und hierauf ein Ansteigen der Fl.-Säule ein. Die hypertonische NaCl-Lsg. entzieht der $CuSO_4$-Lsg. anfangs W.; während aber allmählich die Konzentration der NaCl-Lsg. im ganzen System gleich wird, bleibt das $CuSO_4$, für

welches die Membran undurchlässig ist, im Gefäfs *A* zurück, so dafs in diesem Gefäfs ein osmotischer Überdruck entsteht, welcher ein Steigen des Flüssigkeitsfadens in *B* zur Folge hat. Aus dieser Thatsache sucht Vf. die Verhältnisse bei der Resorption von Fl. aus den serösen Höhlen und aus dem Darme, sowie bei der Sekretionsthätigkeit der Speicheldrüsen zu erklären. Eine besondere Rolle schreibt er hierbei den im Blute gel. Eiweifsstoffen zu, welche deshalb, weil die Gefäfswand für sie in ähnlicher Weise, wie in den obigen Verss. die Ferrocyankupfermembran für das $CuSO_4$, undurchlässig ist, den bei der Resorption notwendigen osmotischen Überdruck bewirken sollen. (PFLÜGER's Arch. **85**. 543—75. Willmanstrand [Finnland].)

BURIAN.

Fig. 24.

Judson F. Clark, *Über die Giftwirkung von Quecksilberchlorid und seiner Doppelsalze.* Die Organismen, mit denen die Verss. angestellt wurden, sind: Aspergillus flavus, Sterigmatocystis nigra, Oedocephalum albidum, Botrytis vulgaris, Penicillium glaucum, Rhizopus nigracans, Hefe, Weizen, Sonnenblume, Erbse u. Lupine. Die Einzelheiten der Methode können hier nicht mitgeteilt werden; von Besonderheiten ist zu erwähnen, dafs Licht ausgeschlossen und dafs der Punkt, bei welchem das Keimen der Sporen unterblieb, als der kritische gewählt wurde. Die Bedeutung derselben ist die, dafs bei der betreffenden Konzentration von 95%, der Sporen die Keimung unterdrückt wurde. Die Versuchstemperatur war 28°. Aus der graphischen Darst. der Versuchsergebnisse ist zu ersehen, dafs durch geringe Zusätze von NaCl die Giftwirkung sehr gesteigert wird, u. zwar tritt dieser Einflufs umso deutlicher hervor, je weniger empfindlich der betreffende Pilz gegen $HgCl_2$ ist. Nach Überschreitung des Maximums tritt ein deutlicher Abfall ein, bis sich die Giftwirkung des Natriumchlorids so weit geltend macht, dafs mit vergröfserten Zusätzen wieder Steigerung der Wirkung eintritt. Auf einem künstlich bereiteten, nur Salze und Zucker enthaltenden Nährboden wurde ebenfalls eine Vergröfserung der Giftwirkung, wenn auch in weniger auffälliger Weise, beobachtet. Vergleichende Verss. an demselben Pilze mit $HgCl_2$ + HCl, resp. $HgCl_2$ + NaCl ergaben nach Berücksichtigung der Eigenwirkung der Zusätze für HCl eine stärkere, u. zwar geradlinig verlaufende Wirkung als für NaCl. Mit dieser Erscheinung bringt der Vf. die zum Teil gegensätzlichen Beobachtungen von KRÖNIG und PAUL (Z. physik. Ch. **21**. 414; C. **97**. I. 327), resp. anderen Forschern in Zusammenhang.

Der Bacillus colon, von dem einige Kulturen gezüchtet wurden, zeigte ein ähnliches Verhalten. Botrytis vulgaris ist aufserordentlich empfindlich gegen $HgCl_2$, doch war eine Vergröfserung der Wirkung durch Zusätze nicht festzustellen.

Zur Erklärung seiner Befunde stellt der Vf. die Ansicht auf, dafs die Vergröfserung der Giftwirkung mit der B. des Ions $HgCl_4''$, welchem eine gröfsere Giftwirkung als $HgCl_2$ zugeschrieben wird, zusammenhängt, u. die bei gröfseren Zusätzen erfolgende Abnahme mit der Zurückdrängung der Dissociation des Komplexes. Dafs HCl stärker als NaCl wirkt, führt der Vf. auf eine katalytische Wirkung des Wasserstoffions auf das Ion $HgCl_4''$ zurück (?). (The Journ. of Physical Chem. **5**. 289—316. 10/7. Cornell University. Botanical Laboratory.)

BÖTTGER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

A. L. Stern, *Die Ernährung der Hefe. Teil III.* (J. Chem. Soc. London **79**. 943—53. 3/7. — C. **1901**. II. 139.) FAHRENHORST.

J. Grüss, *Über Oxydaseerscheinungen der Hefe.* III. (Vergl. hierzu Seite 364.) Die Funktion der Hefenoxydase hat grofse Analogien mit derjenigen der Spermoxydase. Die Frage, ob die Oxydase bei der Säurebildung mitwirkt, läfst sich aus dem Verhalten des Enzyms zu Aldehyd beantworten. Die obergärige Hefe vermochte dem Aldehyd gegenüber als O-Überträger zu fungieren; für die untergärige Hefe wurden unbefriedigende Resultate erzielt. Die Hefe vermag auf Kosten von Asparagin S. zu bilden. Eine in Asparaginlsg. aufbewahrte Hefe bewahrte ihre oxydasische Kraft, wogegen eine in reinem Wasser gehaltene Hefe schwächere oxydasische Erscheinungen lieferte. Vf. glaubt, dafs die Oxydase in der Hefezelle Asparagin in Äpfelsäure, N und W. überführt. Es ist möglich, dafs die in Gärfl. nachgewiesene Bernsteinsäure durch die Oxydase der Hefe aus Äpfelsäure gebildet wird. Die Verss. zeigen ferner, dafs die B. der S. und des Reduktionskörpers zwei voneinander unabhängige Prozesse sein können; letzterer wird nur bei der Gärthätigkeit erzeugt und verschwindet langsam, ohne vielleicht ganz vernichtet zu werden.

In ähnlicher Weise, wie auf Tetramethyl-p-phenylendiamin wirkt die Hefeoxydase auf die Dimethylverb. ein. Hydrochinon eignet sich als Reagens für die Oxydase nicht; auf Phenylhydrazin scheint Hefenoxydase ebenfalls O_2 zu übertragen. Mit SO_2 entfärbtes Fuchsin und Methylenblau erhalten mit Hefe ihre Färbung schneller wieder, als ohne diese. Alle diese Körper können nicht das Tetramethyl-p-phenylendiamin ersetzen, was auch vom p-Amidophenol und α-Naphtol gilt. Bei Ggw. von Soda giebt das Gemisch beider mit Hefe eine Rötung; dieselbe Färbung erfährt die blaue Lsg. mit H_2O_2. Die Hefe scheint aber unter der giftigen Wirkung der beiden Körper zu leiden.

Vf. beschreibt schliefslich die oxydasische Wirkung verschiedener Hefen. Als wichtiges Ergebnis seiner Studien stellt er die Erkenntnis hin, dafs in der Natur thatsächlich katalytisch wirkende Körper vorkommen, die nicht auf Guajak, wohl aber auf Di- und Tetramethyl-p-phenylendiamin, resp. auf deren Salze O übertragen. Es mufs vorläufig dahingestellt bleiben, ob auch der Lakkase letztere Eigenschaft zukommt. Im Periderm der Kartoffelknolle ist ein oxydasischer Körper vorhanden, der weder mit der Spermase des ruhenden Gerstenkornes, noch mit der Hefenoxydase übereinstimmt; Lakase reagiert vorzugsweise auf Guajak. Es ist gerechtfertigt, die oxydasischen Körper, welche freien O auf ein Substrat übertragen, in 2 Gruppen einzuteilen: in *Guajakoxydasen* und *Aminoxydasen*. (Wchschr. Brauerei **18**. 335 bis 338. 28/6.) PROSKAUER.

G. H. Morris, *Über die vereinigte Einwirkung von Diastase und Hefe auf Stärkekörner.* Läfst man Hefe in Ggw. von aktiver Diastase auf Stärkeumwandlungsprodd. einwirken, so tritt eine viel weitergehende Vergärung ein, als durch Hefe allein. Ebenso wird unter diesen Bedingungen das „beständige" Dextrin, welches von den einzelnen Medien nicht angegriffen wird, völlig vergoren. Dieselbe Erscheinung zeigt sich nun auch bei der vereinigten Einw. von Malzextrakt und Hefe auf gewisse nicht gallertartige Stärkekörner. Es wird hierbei dreimal so viel Stärke zers. als durch Malzextrakt allein. Die stärkere Einw. bei Ggw. von Hefe ist nicht auf die Entfernung der Maltose und die infolgedessen gröfsere Aktivität der Diastase zurückzuführen. Wenn die fermentative Kraft der Hefe durch Chlf. gehemmt ist, oder wenn

der Malzextrakt der Gärung unterworfen wird und die Hefezellen entfernt werden vor Hinzufügung der Stärke, tritt keine Verstärkung der diastatischen Wirkung ein. Gefällte Diastase wirkt ebenso wie k. wss. Malzextrakt, nur schwächer. Die vereinigte Einw. von Hefe und Diastase tritt nur ein bei den Stärken, welche in nicht gallertartiger Form durch Diastase angegriffen werden, wie Gersten- oder Malzstärke. Die Körner der Kartoffelstärke werden von Diastase auch bei Ggw. von Hefe nicht angegriffen. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 178. 3/7.) FAHRENHORST.

A. C. Hill, *Takadiastase und umkehrbare Fermentwirkung.* Verd. Stärkelsg. wird durch Takadiastase völlig in Glucose übergeführt; Dextrin, welches weiterer Spaltung widerstehen könnte, wird nicht gebildet, und die Handelsdiastase enthält genug Maltase, um alle Maltose in Glucose zu verwandeln. Eine Lsg. von 35% Glucose u. 6% Maltose wurde durch Takadiastase weiter hydrolysiert, bis fast 39% Glucose u. nur noch 2% Maltose vorhanden waren. Dagegen trat bei einer 60%igen Glucoselsg. die umgekehrte Fermentwirkung ein, indem eine Lsg. von 58% Glucose und 2% Maltose erhalten wurde. Beim Verdünnen der Lsg. ohne Kochen trat weitere Spaltung ein. Vf. hatte bei früheren Verss. (J. Chem. Soc. London **73**. 634; C. **98**. II. 632) über die Einw. von Hefeextrakt auf konz. Glucoselsgg. den Gleichgewichtszustand bei 34% Glucose u. 6% Maltosehydrat gefunden. Diese Abweichung von dem bei obigen Verss. gefundenen Gleichgewichtspunkt erklärt sich wahrscheinlich durch die Ggw. noch anderer Enzyme als Maltase und Diastase im Hefeextrakt, wodurch andere Polysaccharide aus Glucose oder Maltose gebildet werden, Fermentwirkungen, welche ganz verschieden sind von einer möglichen B. höherer Polysaccharide aus Maltose, wie sie auch im Falle der Takadiastase eintreten kann. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 184. 3/7.) FAHRENHORST.

R. Bouilhac, *Über die Vegetation von Nostoc punctiforme in Gegenwart verschiedener Kohlehydrate.* In einer glucosehaltigen Nährlsg. vermag stickstofffixierende Bakterien enthaltende Nostoc punctiforme auch bei einer zur Assimilierung der CO_2 nicht ausreichenden Belichtung zu vegetieren (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 119; C. **98**. II. 493). Vf. hat in zahlreichen Verss. die Glucose durch andere Zucker, bezw. organische Substanzen (0,3 und 0,6%) ersetzt, um zu erfahren, ob diese von der genannten Alge im Dunkeln ebenfalls assimiliert werden oder nicht. Es ergab sich folgendes: Dioxyaceton, Arabinose, Xylose, Lävulose, Galaktose, Sorbose, Trehalose, Melezitose, Raffinose, Mannit, Glycerin, Dulcit, Perseït, Gummi arabicum u. Dextrin ermöglichen dem Nostoc im Dunkeln das Wachstum nicht. Saccharose, Maltose und Stärke können dagegen die Glucose ersetzen. Laktose erzeugt nur eine sehr geringe Kultur. Bei genügender Belichtung wirken Dioxyaceton, Sorbose, Trehalose, Mannit und Dulcit in einer Menge von 0,3% verlangsamend, in einer Menge von 0,6% hemmend auf die Vegetation des Nostoc. Dextrin verhindert in der Menge von 0,6% die Entw. des Nostoc völlig; in Ggw. von 0,3% Dextrin dagegen kommt die Pflanze gut fort. Es ist bemerkenswert, daſs die Lävulose die Glucose nicht zu ersetzen vermag, und daſs alle Substanzen, welche dazu im stande sind, leicht durch Hydrolyse Glucose erzeugen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 55—57. [1/7.*].) DÜSTERBEHN.

Edmond Martelly, *Über ein neues Nährsubstrat für die Anaëroben.* Es genügt nicht, den anaëroben Bakterien ein an Pepton sehr reiches, sondern vielmehr ein assimilierbaren Zucker enthaltendes Nährmedium zu geben, oder eine Zuckerart anzuwenden, deren Mol. bei seiner Spaltung die für die Existenz dieser Wesen notwendige Wärme erzeugt. Für die Mikroorganismen, welche Laktose nicht zers., empfiehlt Vf. einen Nährboden, in dem die Laktose mittels HCl hydrolysiert worden ist. Derselbe wird bereitet, indem 500 ccm Milch 12 Stunden bei 50° mit Pankreatin

verdaut werden; darauf wird filtriert, mit einigen Tropfen HCl 4—5 Stunden lang gekocht, worauf 6 g Agar, 500 g W. zugefügt und leicht alkalisch gemacht wird. Die Bakterien, deren Protoplasma die Laktose angreift, züchtet man auf einem Nährboden, der gleichfalls aus mit Pankreatin verdauter Milch und 12 g Agar bereitet wird. (Mon. scient. [4] **15**. II. 437—39.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

A. Reychler, *Das Chlordioxyd als Sterilisator der Trinkwässer.* In der Broschüre BERGÉ's über dessen Verf. zur Sterilisierung des Trinkw. mittels ClO_2 heißt es u. a., daß die nachherige Filtration des W. über Koks das ClO_2 entferne oder zerstöre, und daß hinsichtlich des Mineralgehalts des W. nur eine sehr geringe Erhöhung des Chloridgehaltes eintrete, die so unbedeutend sei, daß sie bei der Analyse nicht zum Ausdruck komme. Vf. weist im Gegensatz dazu experimentell nach, daß bei dem BERGÉ'schen Verf. das ClO_2 nur zum geringen Teil durch die organischen oder organisierten Bestandteile des W. in Anspruch genommen wird, daß die Hauptrk. vielmehr in der Einw. des ClO_2 auf die Alkalien des W. bestehe, die zur B. von Chlorit u. Chlorat führt. Bezüglich der Wirkung des Koks bemerkt Vf., daß wohl eine gewisse Menge des ClO_2 von diesem absorbiert werden könne, daß aber seine eigentliche Wirkung darin bestehe, die erwähnte Hauptrk. zu verstärken, ohne sie im übrigen zu modifizieren. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 665—69. 5/7.) DÜSTERB.

H. Wislicenus, *Zur Beurteilung und Abwehr von Rauchschäden.* Vf. behandelt in sehr ausführlicher Weise Erkennung, Beurteilung und Abwehr von Rauchschäden und giebt damit eine Übersicht über dieses analytisch, wie rechtlich so schwierige Gebiet. (Z. f. angew. Ch. **14**. 689—712. 9/7. [31/5.*] Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Dresden. Tharandt.) WOY.

J. J. L. van Ryn, *Wechselnde Zusammensetzung der Butter.* Die in den vier letzten Monaten des Jahres fortlaufend ausgeführte Unters. einer großen Anzahl holländischer Butterproben, wobei alle die Zus. der Butter beeinflussenden Umstände berücksichtigt wurden, ergab vom September an ein Heruntergehen der Sättigungszahlen der flüchtigen Fettsäuren, die Ende Oktober oder Anfang November den niedrigsten Wert erreichten und alsdann mit der einer verfälschten Butter übereinstimmten. Die Butterproben mit einer niedrigeren Sättigungszahl als 25 betrugen im September 52,1%, im Oktober 79,1%, nahmen dann wieder ab. Der Wert der D. der Butter war nicht charakteristisch. Gehalt an unl. und l. Fettsäuren u. Verseifungszahlen gehen mit den Sättigungszahlen parallel, bezw. verlaufen in umgekehrter Richtung. Jod- u. Refraktometerzahlen zeigen dagegen ein fast regelmäßiges Zurückgehen während der ganzen Versuchsperiode. Letztere scheinen in hohem Grade durch den Gehalt an ungesättigten Fettsäuren beeinflußt zu werden. Unter Berücksichtigung der den Zeitpunkt der Änderung der Sättigungszahlen begleitenden Umstände und auf Grund der Unters. von Butter, die von das ganze Jahr über im Stalle gehaltenen Kühen stammte, u. bei der niemals weniger als 28 gefunden wurde, kommt Vf. zu dem Resultat, daß die Stallbehandlung auf die chemische Zus. einen bedeutenden Einfluß insofern ausübt, als dadurch das so starke Zurückgehen des Gehalts an flüchtigen Fettsäuren bei der Weidebehandlung im Herbst völlig hintangehalten wird. Der Fütterung ist dabei ein Haupteinfluß abzusprechen. Die Ergebnisse können als ein erneuter Beweis dafür gelten, daß ein bestimmtes Urteil über die Reinheit der Butterproben auf Grund chemischer u. physikalischer Unters. nicht zu fällen ist, wenn nicht weit niedrigere Werte als die bisher angenommenen durchschnittlichen Sättigungszahlen gefunden werden oder qualitativ Margarine-

bestandteile nachzuweisen sind. (Landw. Vers.-Stat. **55.** 347—78. 30/6. Maastricht. Landw. Vers.-Stat.) Mach.

Balland, *Zusammensetzung und Nährwert der hauptsächlichsten Gemüse.* Vf. giebt in einer Tabelle die Zus. von 39 Gemüsesorten. (Rev. intern. falsific. **14.** 76 bis 78. Mai-Juni. Lab. der Militärintendantur zu Paris.) Woy.

Roos, *Plantose.* Das Nährmittel „Plantose" wird aus dem Preßkuchen des Rapssamens durch Lösen mit W. u. aus dieser Lsg. durch Koagulation in der Wärme gewonnen. Es ist in W. unl., besitzt 12—13 % N und wird ebenso ergiebig im Organismus ausgenutzt, wie Fleisch. (Dtsch. med. Wchschr. **27.** 16.; Pharm. Centr.-H. **42.** 398.) Proskauer.

Adolf Beythien, *Bericht über die Thätigkeit des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden im Jahre 1899.* (Rev. intern. falsific. **14.** 55—62. Mai-Juni. — C. **1900.** II. 985.) Hesse.

Ackermann, *Nahrungsmittelfälschung in Nordbrasilien.* (Rev. intern. falsific. **14.** 67. Mai-Juni. — C. **1900.** II. 277.) Hesse.

Mansfeld, *Fälschungen in Österreich. Bericht über die Thätigkeit des Laboratoriums des Österreichischen Apothekervereins im Jahre 1899/1900.* Von 1043 untersuchten Nahrungsmitteln wurden 265 = 26 % beanstandet. Interessant ist die Zus. von 4 reinen Weindestillaten I—IV und 2 Tresterbranntweinen (V. und VI):

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Alkohol in Volumproz.	50,21	51,29	51,46	53,89	52,59	53,31
Extrakt	0,0715	0,0903	0,0948	—	—	—
Freie S. als Essigsäure	0,0546	0,0576	0,0360	0,0360	0,0462	0,1272
Aldehyd	0,0166	0,0102	0,0287	0,0036	0,0410	0,0314
Furfurol	0,0005	0,0006	0,0004	0,0001	0,0007	0,0000
Höhere Alkohole	0,1304	0,1567	0,0470	0,1993	0,2413	0,3184
Ester (Äthylessigester)	0,0484	0,0814	0,0948	0,0666	0,2217	0,2455
Verhältnis der höheren Alkohole zu den Estern	2,7	1,9	0,5	3,2	1,08	1,3
Auf absoluten Alkohol berechnet:						
Freie Säure	0,1087	0,1123	0,0699	0,0668	0,0869	0,2386
Aldehyd	0,1331	0,0199	0,0557	0,0067	0,0077	0,0589
Furfurol	0,0010	0,0011	0,0008	0,0002	0,0001	0,0000
Höhere Alkohole	0,2957	0,3055	0,0913	0,3698	0,4562	0,5972
Ester	0,0963	0,1587	0,1842	0,1143	0,4192	0,4605
Summe der Nebenbestandteile	0,4988	0,5975	0,4019	0,5578	0,9701	1,3552

Ein von Lamartsch aus rohem *Jamaikarum* durch Konzentration erhaltenes Präparat giebt zu 5—20 % mit 60—70 %igem A. verschnitten Rumsorten, welche hinsichtlich Geschmack und Zus. den Verschnittrumsorten des Handels gleichkommen. In einem Falle wurde fadenziehendes *Brot* beobachtet, es hatte einen widerlichen Ananasgeschmack. Ein Hopfenbrot wurde unter Zusatz von Hopfenextrakt ohne Sauerteig bereitet. In einigen Fällen ist *Margarine* mit 10 % Butter als reine Butter verkauft worden. Holländische *Kakaos* fielen durch ihren hohen Aschen- u. Alkaligehalt auf. Von *Schokoladen* sind die als Kinder- oder Cremschokolade verkauften Prodd. sehr oft verfälscht mit Mehl oder fremden Fetten. Durch Kombination ver-

schiedener Fette wird ein Fett erhalten, welches die Konstanten des Kakaofettes zeigt, was den Nachweis der Fälschung sehr erschwert. Reine, aus 11 Sorten Kakaobohnen selbst hergestellte Kakaofette hatten die Jodzahl 30,87 (Samana) bis 39,28 (Bahia), im Mittel 35,26; die Verseifungszahl 191,9—195,9 im Mittel 194,2, F. 29,8 bis 33,0, im Mittel 31,5° C., Brechungsindex bei 40° 45,8—46,5 im Mittel 46,2. Die zur Prüfung der Reinheit des Kakaofettes vorgeschlagenen Löslichkeitsproben in Ä., Äther-Alkohol, Anilinöl sind nach Vf.'s Ansicht unbrauchbar. Nur durch Bestimmung aller oben angeführten Konstanten läſst sich eine kombinierte Fälschung aufdecken. Vf. geht auf das Thema weiter ein und giebt Analysen von ihm nachgewiesener Schokoladefälschungen. *Konserven und Nährpräparate.* Albumin enthielt Salicylsäure. Eine englische Suppenkonserve bestand aus Muskelfasern und Leguminosenmehl. Die meisten Suppenkonserven sind aus gerösteten Cerealienmehlen, Erbsen, Gries, Reis nebst Fett, Salz und etwas Gewürz hergestellt. Gustal, ein pastenförmiges Präparat für Kraftsuppen, enthielt Fleischextrakt. Für grüne Gemüsekonserven ist ein Gehalt von 55 mg Kupfer auf 1 kg zugelassen. (Schluſs folgt.) (Rev. intern. falsific. **14**. 62—66. Mai-Juni.) Woy.

Van Hamel Roos und **Harmens**, *Fälschungen in Holland. Gesundheitskaffee.* Unter dieser Bezeichnung wird ein Präparat aus völlig wertlosen Abfällen der Cichorie mit 35% Sand in den Handel gebracht. Nach der Aufschrift soll es gewöhnlichen Kaffee kräftiger machen, Geschmack und Aroma verbessern. (Rev. intern. falsific. **14**. 67. Mai-Juni.) Woy.

Medizinische Chemie.

Arth. Schulz, *Ein weiterer Beitrag zur Strophantinwirkung.* Die tödliche Dosis des Strophantins bei subkutaner Injektion, nach kg Tier berechnet, liegt zwischen 0,1—0,2 mg, wogegen diese Dosis bei Verabreichung per os 2 mg betragen kann. Die Erfahrung, daſs die Herzgifte unter den Glykosiden auch Erbrechen erregen, wird durch die Verss. des Vf.'s bestätigt. Eine Gewöhnung an das Gift lieſs sich nicht erzielen. (Vrtljschr. f. ger. Med. und öffentl. Sanitätswesen **21**. 293—99. Berlin. Univ.-Unterrichtsanst. f. Staatsarzneikunde.) Proskauer.

A. J. J. Vandevelde, *Untersuchungen über Plasmolyse. Bestimmung der Giftigkeit der flüchtigen Öle (Essenzen).* 2. Mitteilung (s. C. **1900**. I. 481). Vf. hat mittels seiner Methode die Giftigkeit verschiedener flüchtiger Öle gemessen. I. 100—20-mal giftiger als A. sind: Thymol, Menthol, Kanneelsäurealdehyd, Kanneelöl, Gewürznägelöl, Thymianöl. — II. 20—10-mal giftiger als A.: Nitrobenzol, Pfefferminzöl, Muskatöl, Sternanisöl, Wermutöl, Carvol, Bittermandelöl, Benzaldehyd. — III. 20 bis 10-mal giftiger: Citronenöl, Neroliöl, Ananasöl, Quittenöl, Aprikosenöl, Carven, Angelikawurzelöl, Pfirsichöl. — IV. 10—5-mal giftiger: Apfelöl, Birnenöl, Angelikasamenöl, Anisöl, Amylalkohol, künstliches Kognaköl, Johannisbeeröl, Anethol, Citronenöl, Kognaköl, Himbeeröl. — V. 5—2-mal giftiger: Isobutylalkohol, n-Propylalkohol, Isopropylalkohol, Erdbeeröl. — Wie man sieht, steigt die Giftigkeit von den Alkoholen und Äthern zu Terpenen—Ketonen—Aldehyden—Phenolen. (Hand. IV. Vlaamish Nat.-Geneesk. Congres. Brüssel 30/10. 1900; Sep. v. Vf.) Muhlert.

Franz Müller, *Über Acetonglucosurie.* Die Glucosurie, welche, wie Ruschhaupt (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **44**. 127; C. **1900**. I. 1036) zeigte, bei Kaninchen, Hunden und Katzen nach Acetoneinatmung auftritt, ist nach den Verss. des Vf.'s durchaus keine konstante Begleiterscheinung der Acetonnarkose, sondern wahrscheinlich durch sekundäre Schädigungen (Dyspnoe, Abkühlung des Organismus) bedingt.

(Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **46**. 61—67. 27/6. Berlin. Tierphysiol. Inst. d. landwirtsch. Hochschule.) BURIAN.

H. Kunz-Krause, *Chemische Beiträge zur Silbertherapie.* I. *Über eine Methode zum Nachweis minimaler Mengen von Silber in organischen Geweben.* Die zu den Verss. verwendeten Organe etc. stammten von einem Kaninchen, welchem 40 ccm einer Lsg. von 1 Argent. coll., 1 Album. ovi, 0,7 NaCl, auf 100 dest. W., in intravenöser Form in die Jugularis eingeführt war. Die Gesamtmenge betrug 0,4 g met. Ag, oder 0,2390 g pro kg Körpergewicht. Zwischen der Unters. u. der Einführung des Ag lagen 9 Tage.

Die Untersuchungsobjekte wurden in üblicher Weise mit HCl und $KClO_3$ behandelt, die Verdampfungsrückstände in W. aufgenommen, die wss. Lsgg. filtriert u. mit NaCl im Dunklen mehrere Tage stehen gelassen. Die dabei ev. entstandenen Ndd. wurden nach vorsichtigem Abheben der Fl. in Uhrgläser gespült u. auf weifser Unterlage unter Verwendung einer Sammellinse der Einw. des direkten Sonnenlichtes ausgesetzt. Es entsteht dann die für AgCl charakteristische schwarzblaue Verfärbung der Niederschlagspartikelchen, die man in einem Tropfen NH_3 löst und mit HNO_3 wieder ausfällen kann. — Die Filter mit den Rückständen, die oben von der $KClO_3$-Behandlung gewonnen waren, wurden getrocknet u. verascht, die Asche wurde in HNO_3 gel., der Säureüberschufs abgedampft, der Rückstand mit W. aufgenommen und die wss. Lsg., wie oben angegeben, behufs weiterer Identifizierung des Ag behandelt. Die Filter, die Chlorsilber zurückgehalten haben können, wurden mit NH_3 gewaschen u. die ammoniakalische Lsg. zum Nachweis von AgCl benutzt. Selbst die Gefäfse, in in denen das Material mit HCl und $KClO_3$ behandelt war, werden in gleicher Weise mit NH_3 ausgespült und die Lsg. auf Ag untersucht.

Im Pankreas, Gehirn, Ilio-psoas, in der Leber, im Brustbein und in der Muskulatur, im Kniegelenk, Magen, Harn u. in der Galle war Ag nicht nachzuweisen. Dagegen war es vorhanden in der Milz, im Darm und im Herz mit Lunge u. in den Nieren (Therap. Monatsh. **15**. Nr. 8. Sep. v. Vf. Lab. der Chem. Abtg. tierärztl. Hochsch. Dresden.) PROSKAUER.

H. Kunz-Krause, *Chemische Beiträge zur Silbertherapie.* II. *Über die Verteilung des Silbers im Organismus nach endovenöser Einführung in kolloidaler Form.* Vf. schliefst aus seinen Verss., dafs im unmittelbaren Anschlufs an die Einführung von Ag in kolloidaler Form Ag wohl eine allgemeine Verteilung über den gesamten Organismus durch den Blutstrom stattfindet, dafs diese aber nur eine vorübergehende ist, und dafs selbst von den Hauptablagerungsorten des Ag dieses nach kurzer Zeit wieder zur Ausscheidung gelangt. (Therap. Monatsh. **15**. Nr. 10. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

C. A. Jungclaussen, *Phenolphtalein als Indikator bei den Sättigungsanalysen des D. A. IV.* (Vgl. S. 145.) Das zur Darst. von n.-Kalilauge und den daraus bereiteten $^1/_{10}$- und $^1/_{100}$ n.-Kalilaugen verwandte KOH enthält meist einige % K_2CO_3. Stellt man eine solche Kalilauge auf n.-HCl mittels Phenolphtaleïn ein und prüft dann deren Richtigkeit unter Anwendung von Jodeosin als Indikator (welches nach dem D. A.-B. IV bei den $^1/_{10}$- und $^1/_{100}$ n.-Kalilsgg. benutzt werden soll), so verbraucht man nun etwas weniger (ca. 1%) n.-Kalilauge. Der Fehler rührt von dem vorhandenen K_2CO_3 her, welches 1 HCl zur B. von $KHCO_3$ verbraucht. $KHCO_3$ rötet aber Phenolphtaleïn nicht, während mit Jodeosin dieser Mehrverbrauch von HCl mit titriert wird. Man kann also solche mit Phenolphtaleïn eingestellten verd.

Normallsgg. nicht ohne weiteres für die mittels Jodeosin zu bewerkstelligenden Titrationen verwenden. (Arch. der Pharm. **239**. 353—58. [8/5.] Hamburg.) v. Soden.

H. Pellat, *Bestimmung des Drehungsvermögens des Zuckers. Seine Änderung mit der Temperatur und mit der Wellenlänge.* Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung der vom Finanzministerium eingesetzten Kommission zur Einführung einheitlicher Methoden in der Alkohol- u. Zuckeranalyse unternommen. Sie betrifft folgende drei Punkte: 1. Bestimmung der Zuckermenge, welche in 100 ccm Lsg. von 20° enthalten sein mufs, um im 20 cm-Rohr eine Ablenkung der Ebene des polarisierten Lichtstrahls (Linie D des Natriumlichts) um 21,67° herbeizuführen. Gefunden wurde der Wert 16,285 g, korrigiert: 16,275, für die Praxis abgerundet: 16,28. — 2. Bestimmung der Änderung des Drehungsvermögens des Zuckers für Lsgg. n. Konzentration und die Linie D des Natriumlichts. — 3. Bestimmung der Änderung des Drehungsvermögens n. Zuckerlsgg. mit der Wellenlänge des verwendeten Lichts. — Der bei der Arbeit benutzte App. war ein von Jobin konstruierter, modifizierter Laurent'scher Halbschattenapparat. (Ann. Chim. Phys. [7] **23**. 289—316. Juli.) Düsterbehn.

Walther Hempel, *Methoden zur Heizwertbestimmung der Gase.* Vf. hat eine kalorimetrische Methode zur Heizwertbestimmung von Gasen ausgearbeitet, welche sich als sehr brauchbar erwiesen hat. App. und Arbeitsweise werden genau beschrieben. Handelt es sich um die Kontrolle eines Betriebes, so kann man vermittelst eines empirisch geaichten Instrumentes, vom Vf. Flammenkalorimeter genannt, aus der Flammenhöhe, welche ein Gas beim Verbrennen giebt, einen ungefähren Schlufs auf seinen Heizwert ziehen. Die Flamme wird um so gröfser, je höher der Heizwert steigt, was seinen Grund darin hat, dafs ein Gas von hohem Heizwert natürlich dementsprechend mehr Sauerstoff zu seiner Verbrennung braucht, infolgedessen die Flamme sich verlängern mufs, damit aus der Luft der zur Verbrennung nötige Sauerstoff eintreten kann. Da die zur Zers. verschiedener Gase notwendige Wärme nicht gleich ist, so sind ganz genaue Messungen auf diese Weise nicht möglich. Da die Messungen aber in wenigen Sekunden ausführbar sind, so ist der App. für die Kontrolle eines Betriebes sehr wertvoll. (Z. f. angew. Ch. **14**. 713—16. 9/7. [31/5.*] Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Dresden.) Woy.

L. W. Winkler, *Die Bestimmung des Ammoniaks, der Salpeter- und salpetrigen Säure in den natürlichen Wässern.* Vf. hat an seiner Methode (Chem.-Ztg. **23**. 454; C. **99**. II. 142) einige Verbesserungen angebracht. Bei der NH_3-Bestimmung ist das nach besonderer Angabe (Chem.-Ztg. **23**. 541; C. **99**. II. 320) hergestellte Nessler'sche Reagens ein vorzügliches Mittel, um die sonst leicht schimmelnde Seignettesalzlsg. dauernd haltbar zu machen. Man löst 50 g krystallisiertes Seignettesalz in 100 ccm w. W. und giebt zur filtrierten Lsg. 5 ccm Nessler's Reagens zu. Die Lsg. ist im Dunkeln aufzubewahren. Da das käufliche Seignettesalz fast immer Spuren von Ammoniak enthält, so ist die Fl. anfangs gelblich, nach 2—3tägigem Stehen wird sie jedoch unter Ausscheidung eines gelben Nd. farblos. Die beiden Reagenzien, nach gleichen Voll. gemischt, aufzubewahren, ist nicht ratsam, da sich alsbald Merkurojodid ausscheidet. Zur Bestimmung der Salpetersäure kann man Brucin in Substanz (1—2 cg) zugeben. Nitratreiche WW. sind auf 1—10 mg N_2O_5 pro Liter zu verdünnen. Anstatt der Kölbchen sind eigens aus einer dünnwandigen Glasröhre von ca. 3 cm Durchmesser erzeugte cylinderförmige, langhalsige Glasfläschchen von annähernd 50 ccm Inhalt zu empfehlen, welche von Dr. Karl Kiss, glastechnisches Institut in Budapest, bezogen werden können. Die Ggw. organischer Substanz beeinflufst das Resultat nicht merklich. Salpetrige S. verhält sich Brucin gegenüber genau wie Salpetersäure. Bei Bestimmung der salpetrigen S. zeigten die

neueren Verss., daſs, wenn das Kaliumhydrocarbonat aus nicht zu kleinen Krystallen besteht, dasselbe auch auf einmal in die Fl. gestreut werden kann. Das Kaliumjodid (0,1—0,2 g) wird nach 1 Minute langer Gasentw. zugesetzt, das ausgeschiedene Jod wird nach Verlauf von 5 Minuten titriert. Vf. konserviert die Stärkelsg. (1 g Stärke: 500 W.) ohne jeden Zusatz nur durch Sterilisation der nach 24 Stunden abfiltrierten klaren Fl. durch $^1/_2$stündiges Erhitzen auf 100°, oder indem er die frisch gekochte, trübe Stärkelsg. in kochend heiſsem Zustande auf gut vorgewärmte Fläschchen verteilt u. dieselben sofort mit einem Wattebausch verschlieſst. (Chem.-Ztg. **25**. 586—87. 10/7. Univ. Lab. von Prof. C. v. THAN-Budapest.) WOY.

G. Watson Gray, *Bestimmung von Calcium in hochprozentigem Ferrosilicium.* Vf. fand, daſs Ferrosilicium zuweilen in gröſserer Menge Ca enthält. Während sich niedriger prozentiges Ferrosilicium in SS. löst, ist dies bei hochprozentigem Ferrosilicium nicht der Fall, und letzteres muſs deshalb durch ein von Ca und Mg freies Material aufgeschlossen werden. Vf. empfiehlt, hochprozentiges Ferrosilicium durch Schmelzen mit Alkalicarbonat aufzuschlieſsen, wobei Zers. entsprechend der Gleichung:

$$K_2CO_3 + Si = K_2SiO_3 + C$$

erfolgt. Es kann sowohl K_2CO_3, als auch die gewöhnliche Schmelzmischung verwandt werden. Die Art der Ausführung ist im wesentlichen die gleiche, wie bei einer gewöhnlichen Analyse. 1 g fein gepulvertes Ferrosilicium wird mit 4 g Kaliumnatriumcarbonat zum Schmelzen gebracht. Die Schmelze wird mit W. und HCl ausgelaugt und das an den Tiegelwänden haftende, schwerlösliche Fe durch Schmelzen mit $KHSO_4$ in eine lösliche Form übergeführt. Durch Zusatz von 10 ccm HNO_3 zu dem in einer Porzellanschale befindlichen Gemisch wird das Fe vollständig in Lsg. gebracht und SiO_2, Fe, Mn, Al, Cr, Ca und Mg in der üblichen Weise getrennt. S, P und C müssen in besonderen Proben, wie beim Ferrochrom, bestimmt werden. (J. Soc. Chem. Ind. **20**. 538—39. 29/6. [16/5.*] Newcastle.) ALEXANDER.

C. Zengelis, *Zur volumetrischen Bestimmung des Eisens und des Zinns mittels Zinnchlorür.* Bequemer als die Oxydation von Ferrosalzen mit K-Permanganat, welche überdies, wie bekannt, durch die Gegenwart von Chloriden stark beeinfluſst wird, ist für die maſsanalytische Bestimmung des Eisens die Reduktion von Ferrisalzen mit Zinnchlorür. Für dieses Verfahren hat es bisher nur an einem geeigneten Indikator gefehlt. Bei dem Zurücktitrieren des überschüssigen $SnCl_2$ mit Jodjodkalium vergröſsern sich die Fehlerquellen infolge der doppelten Titration; die Entfärbung der gelben Chloridlösung ist nicht scharf zu erkennen; die Anwendung von K-Rhodanat bringt ebenfalls den Übelstand mit sich, daſs das Verschwinden einer Färbung als Endpunkt gelten muſs. Alle diese Übelstände vermeidet man bei Anwendung von *Molybdaten* als Indikator; letztere werden von $SnCl_2$ u. Cu_2Cl_2 (nicht aber von $FeCl_2$) unter B. von *Molybdänblau* reduziert; das Auftreten der blauen Färbung ist hierbei so scharf, daſs die Anwesenheit von nur 0,000001 g $SnCl_2$ ohne Schwierigkeit zu erkennen ist. — Man arbeitet wie folgt: Die Eisenoxydlsg., welche ziemlich stark salzsauer sein darf, wird bei ruhigem Sieden mit $SnCl_2$ bis zum annähernden Verschwinden ihrer Färbung versetzt; zeigt eine Molybdänlsg., in einer kleinen Schale mit 1—2 Tropfen der sd. Fl. versetzt, eine Färbung wie verd. Cu-Sulfatlsg., so ist die Rk. beendingt; anderenfalls fügt man noch 1 Tropfen $SnCl_2$ hinzu, läſst mindestens 1 Min. sieden und wiederholt die Tüpfelprobe. — Die Resultate fallen sehr genau aus. — In der folgenden Tabelle sind die Mittelwerte, welche nach den verschiedenen, oben angedeuteten Verff. erzielt wurden, zusammengestellt. 20 ccm der $FeCl_3$-Lsg. entsprachen:

bei der Zurücktitrierung mit Jod	10,014	ccm $SnCl_2$-Lsg.
ohne Anwendung eines Indikators	10,26	„ „

mit Rhodankalium als Indikator	10,07	ccm	$SnCl_2$-Lsg.
mit molybdänsaurem Natrium	10,04	„	„
Theorie (gewichtsanalyt. als Fe_2O_3 bestimmt) .	10,12	„	„

Das neue Verf. läſst sich natürlich auch umgekehrt zur maſsanalytischen Bestimmung des *Zinns* verwerten, wenn man das $SnCl_2$ mit $FeCl_3$ oxydiert und den Überschuſs des letzteren zurückmiſst; hierbei wurden in einem Barrenzinn, das nach der Gewichtsanalyse 99,52°/₀ Sn enthielt, durchschnittlich 99,39°/₀ Sn gefunden. — Als Reagens dient am besten Na-Molybdat, denn das käufliche NH_4-Molybdat wird von $SnCl_2$ nur reduziert, wenn es frisch bereitet ist; die Fähigkeit zur Reduktion u. B. von Molybdänblau erlangt das NH_4-Salz jedoch merkwürdigerweise wieder, wenn seine Lsg. mit einer Spur von phosphor- oder arsen-, nicht aber von antimonsauren Salzen versetzt wird. Vermutlich handelt es sich hier um eine katalytische Wirkung der ersteren SS., welche zur B. einer bestimmten Hydrationsstufe führt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2046—50. 6/7. [24/6.] Athen.) Stelzner.

George L. Norris, *Die Bestimmung von Mangan in Ferromangan und von Nickel im Stahl.* In analoger Weise, wie bei der Äthermethode zur Bestimmung von Nickel im Stahl, benutzt Vf. die Löslichkeit des Ferrichlorids in Ä. zur Bestimmung von Mangen in Ferromangan. 0,5 g Ferromangan werden in 15 ccm HNO_3 (D. 1,42) gelöst, die Lsg. zur Trockne verdampft und der Rückstand in 30 ccm verd. HCl gelöst. Diese Lsg. wird in einem 200 ccm fassenden Schütteltrichter, nach Hinzufügen einiger Tropfen Br, zuerst mit 40—50 ccm Aceton und dann mit 75 ccm Ä. durchgeschüttelt. Die wss. Schicht wird von der äth. getrennt, die im Trichter haften gebliebenen Anteile durch Nachspülen mit etwas verd. HCl entfernt, mit 300 ccm h. W. verd. und durch Zusatz von 20 ccm 10°/₀iger Natriumammoniumphosphatlsg. u. überschüssigem NHg das Mangan als Phosphat gefällt. Der Nd. wird verascht und gewogen, in etwas verd. HCl wieder gelöst und die zurückbleibende SiO_2 zurück gewogen. Ist Cr zugegen, so kann dasselbe aus der schwach salzsauren Lsg. der Phosphate bei Ggw. von Natriumacetat wieder als Phosphat ausgefällt werden. — Da Aceton sowohl in W. als auch in Ä. l. ist, befördert dessen Ggw. die Löslichkeit des $FeCl_3$ in Ä. — In Erzen u. im Stahl kann Mn auf die gleiche Weise bestimmt werden.

Zur Bestimmung von Ni im Stahl wird 1 g Stahl in 20 ccm HNO_3 (D. 1,20) gelöst, die Lsg. zur Trockne verdampft, der Rückstand in 30 ccm verd. HCl gelöst, diese Lsg. mit 40 ccm Aceton versetzt u. zweimal mit je 50 ccm Ä. geschüttelt. Aus der mit 300 ccm h. W. versetzten wss. Lsg. werden Mn, Cr, Al und Spuren von Fe durch Zusatz von 10 g Natriumacetat, 10 ccm 10°/₀iger Natriumammoniumphosphatlsg. und überschüssigem NH_3 als Phosphate gefällt. Aus dem wieder angesäuerten Filtrate wird Cu als CuS gefällt. Das Filtrat davon wird mit NH_3 nahezu neutralisiert, zum Sieden erhitzt u. Ni als NiS gefällt, das verascht u. als Oxyd gewogen wird. (J. Soc. Chem. Ind. **20**. 551. 29/6. [24/5.*] New-York.) Alexander.

Arthur Rosenheim u. **Ernst Huldschinsky**, *Eine Methode zur quantitativen Trennung von Nickel und Kobalt.* Bei ihren Unterss. über Metalldoppelrhodanide fanden Rosenheim u. R. Cohn (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1111; Z. anorg. Ch. **27**. 280; C. **1900**. I. 1124; **1901**. II. 199), daſs das Kobalt gut charakterisierte, in Aceton, Ä., AA. ll., komplexe Verbb. des Typus $R_2Co(SCN)_4$ + aq bildet, während das Nickel lediglich Doppelsalze erzeugt, die in W. l., in AA. jedoch nur wenig l. sind. Diese Differenzen in der Löslichkeit der Rhodanide muſsten für eine quantitative Trennung des Ni und Co verwertbar sein. In der That hat schon H. Vogel (Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**. 2314) mitgeteilt, daſs man Co qualitativ neben Ni (und Fe) nachweisen kann, indem man die mit Alkalirhodanid versetzte Lsg. mit Amylalkohol und Ä., ausschüttelt; ist Co selbst nur in geringer Menge vorhanden, so färbt sich

das Solvens blau. TREADWELL hat neuerdings (Z. anorg. Ch. **26**. 108; C. **1901**. I. 421) gezeigt, daſs diese Rk. nicht auf die B. von Kobaltrhodanid, $Co(SCN)_2$ + aq, sondern von Alkalikobaltrhodaniden, $R_2Co(SCN)_4$, zurückzuführen ist. — Da in verdd. wss. Legg. das komplexe Anion, $Co(SCN)_4$, zerfällt, so muſs man, um die Dissociation zurückzudrängen, in möglichst konz. wss. Lsg. und unter Verwendung eines groſsen Überschusses an Alkalirhodanid arbeiten. Da ferner auch die Nickeldoppelrhodanide in AA. etwas l. sind, so muſs die Menge des Lösungsmittels so weit als angängig beschränkt werden. Als bestes Solvens erwies sich ein Gemisch von 25 Vol. Ä. mit 1 Vol. Amylalkohol. Für die Ausführung des Vers. diente der J. W. ROTHE'sche Apparat (Mitteil. d. kgl. techn. Versuchsanst. Berlin **10**. 132; Stahl und Eisen **1892**. 1052), welcher in den Hüttenlaboratorien zur Trennung des Eisens von anderen Elementen dient. Der auf einem Holzgestell montierte Apparat besteht aus zwei parallel angeordneten cylindrischen Schütteltrichtern von je 200 ccm Inhalt, die am oberen Ende mit durch Glashähne verschlieſsbaren Einfüllröhren versehen sind und am unteren Ende durch einen mit Kapillaren verbundenen Dreiweghahn kommunizieren. In das eine Schüttelgefäſs füllt man die zu extrahierende Lsg., in das andere das Lösungsmittel ein. Nachdem die Kommunikation zwischen den beiden Gefäſsen hergestellt ist, preſst man mit Hilfe eines kleinen Handgebläses das Solvens durch die zu extrahierende Fl. hindurch, schüttelt, läſst die Schichten sich trennen, treibt die wss. Fl. in das andere Gefäſs hinüber und läſst die Lsg. ablaufen. Sind, neben viel Nickel, nur sehr geringe Mengen Kobalt vorhanden, so muſs das Ausschütteln wiederholt werden; im allgemeinen wird beim zweiten Ausschütteln das Solvens jedoch schon nicht mehr gefärbt erscheinen. Nach beendigter Extraktion wird die wss. Lsg. verdunstet, das Ammoniumrhodanid durch Glühen zerstört, der Rückstand mit verd. Salpetersäure extrahiert und das Ni elektrolytisch bestimmt. Der Ätheramylalkohollsg. entzieht man das Co durch Ausschütteln mit 10%ig. Schwefelsäure; die Lsg. wird konz., durch vorsichtiges Erhitzen von Schwefelsäure befreit, mit Ammoniak neutralisiert und nach Zusatz von NH_4-Oxalat elektrolysiert. Das Verf. erwies sich als schnell u. sehr genau. In einem *Kobalt-Nickelerz aus Zemberg* wurden gefunden:

	Durch Ausschütteln		Nach d. Nitritmethode
Co	3,98,	3,96 %	4,07 %
Ni	15,64,	15,61 %	15,52 %

Der *Kobaltgehalt einer Reichsnickelmünze* ergab sich zu 0,079 u. 0,075 %. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2050—57. 6/7. [10/6.*] Wissensch. chem. Lab. Berlin N.) STELZNER.

G. Roch, *Salicylsulfonsäure als Eiweiſsreagens.* Die von A. PRAUM (S. 322) in jüngster Zeit als Schichtprobe zum Nachweise von Eiweiſsspuren im Harn empfohlene Salicylsulfonsäure war vom Vf. schon früher (Pharm. Centr.-H. **30**. 549; C. **89**. II. 708) zum gleichen Zwecke vorgeschlagen worden. Vf. stellt das Reagens aus 13 g Salicylsäure u. 20 reiner Schwefelsäure in der Wärme her; man l. die M. in 67 g W. auf und besitzt somit eine ca. 20%ige Lsg. der Salicylsulfonsäure. Die noch vorhandene freie Schwefelsäure beeinträchtigt nicht die Rk., durch die noch 0,0025% Eiweiſs deutlich angezeigt wird. (Pharm. Centr.-H. **42**. 393. 27/6.) PROSKAUER.

G. Arth, *Beobachtungen über das Wasserstoffsuperoxyd des Handels.* Zum Nachweis von Oxalsäure, die dem Handelspräparat von H_2O_2 zugesetzt werden soll, kann man sich der Titration mittels $KMnO_4$ nicht ohne weiteres bedienen. Es wurde empfohlen, 100—200 ccm H_2O_2 mit NH_3 schwach alkal. zu machen und dann $CaCl_2$ hinzuzufügen. Die entstandene Trübung soll filtriert, mit NH_3-haltigem W. gewaschen werden, bis $KMnO_4$ in saurer Lsg. vom Waschwasser nicht mehr zers. wird, dann in sehr verd. H_2SO_4 gelöst werden; diese Lsg. prüft man mit $KMnO_4$. Aber auch

dieses Verf. ist unsicher, weil der Nd., der sich in der ammoniakalischen Lsg. von H_2O_2 mit $CaCl_2$ bildet, häufig Calciumsuperoxydhydrat ist und nicht Calciumoxalat, und weil Verunreinigungen der H_2SO_4 die Ggw. von Oxalsäure vortäuschen können. Der Nd. entspricht im ersteren Falle der Verb. $CaO_2 \cdot 8H_2O$. Ein mit Oxalsäure oder einem Oxalat versetztes H_2O_2 nimmt übrigens schnell an Chamäleonverbrauch ab, es entwickelt ununterbrochen Gasblasen. Die Titration des H_2O_2 soll man event. mit einer 5,659 g $KMnO_4$ im Liter enthaltenden Lsg. ausführen, von der jedes ccm direkt das Volum des disponiblen O angiebt. (Mon. scient. [4] **15**. II. 435—36.)

Proskauer.

Ferreira da Silva, *Über die Empfindlichkeit der Methoden zum Nachweis der Salicylsäure im Wein.* Vf. giebt eine ausführliche Zusammenstellung der in verschiedenen Ländern eingeführten Methoden. Auf Grund vergleichender Verss. erklärt er die deutsche sog. Reichsmethode für die empfindlichste (1 : 200000). Die Methode Weigert-Rösler ist auf 1 : 100000 empfindlich, die Methode des Pariser städtischen Laboratoriums auf 1 : 33000. (Rev. intern. falsific. **14**. 68—70. Mai—Juni. Städt. Lab. zu Paris.) Woy.

Hugo Mastbaum, *Zum Nachweis von Salicylsäure in Weinen.* Auf die Erwiderung von Ferreira da Silva (Chem. Ztg. **25**. 548) betont Vf. als Kernpunkt der Streitfrage, dafs die sogenannte salicylsäureähnliche Substanz der Weine wirkliche Salicylsäure ist, und dafs es infolgedessen zur Beurteilung eines Weines bezüglich des Zusatzes von Salicylsäure auf die Isolierungsmethode, bezw. auf das zur Untersuchung zu verwendende Weinquantum garnicht ankommt, sondern darauf, ob die in einem verdächtigen Wein gefundene Menge Salicylsäure diejenige von Naturweinen der betreffenden Lage und desselben Jahrgangs wesentlich übersteigt. (Chem.-Ztg. **25**. 602. 13/7. [5/7.] Lissabon.) Woy.

Richard Braun, *Nachweis des Glykogens in Hefezellen.* Vf. hat auf Veranlassung von H. Will die von letzterem früher gemachten Angaben unter Beachtung der von Meissner hervorgehobenen Gesichtspunkte (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **6**. 517. 545; C. **1900**. II. 771. 1026) nachgeprüft und bestätigt die Resultate Will's. Dies betrifft sowohl die Entwickelungsgeschichte der Hefezelle als besonders das Auftreten und Verschwinden des Glykogens bei der Sprossung der ruhenden Zelle und beim Übergang der sich entwickelnden Zelle in den Ruhezustand. Die Meissner'sche Jodjodkaliumlsg. (20 g KJ, 7 g J in 100 ccm destilliertem W.) ist zu konz. und zum sicheren Nachweis von Glykogen in Hefezellen nicht geeignet, so dafs auch, abgesehen von anderem, die von ihm aus seinen Unterss. an Weinhefen gezogenen Schlufsfolgerungen nicht ohne weiteres hingenommen werden können. Die Will'sche Lsg. (3 g KJ in 60 ccm destilliertem W. und 1 g J) giebt die Glykogenrk. sehr charakteristisch, indem die Färbung der von Glykogen reichlich durchsetzten Plasmapartien der Hefezelle schliefslich eine mahagonibraune und von der durch konz. Jodjodkaliumlösung hervorgerufenen Färbung des Plasmas deutlich verschiedene ist. Die mahagonibraune Färbung erstreckt sich nicht auf den ganzen Zellinhalt. Diese differenzierte Färbung in der Zelle tritt um so deutlicher hervor, als die Färbung der umgebenden Fl. nicht störend wirkt. Bei Anwendung der verdünnteren Jodlsg. wird der Zellinhalt nicht oder kaum kontrahiert, bei der konzentrierteren schrumpfen aber die Zellen und nehmen eine tiefe, dunkelbraune Färbung an, so dafs eine Differenzierung in der Färbung des Zellinhaltes hier ausgeschlossen ist.

Diese und noch andere Erscheinungen, die der Vf. erwähnt, zeigen, dafs der Glykogennachweis mit konzentrierteren Jodjodkaliumlsgg. sehr erschwert, wenn nicht unmöglich ist. Speziell bei entwickelungsgeschichtlichen Studien an Hefezellen erscheint zum Nachweis über das Verschwinden des Glykogens eine verdünntere Jodlsg.

unerläßlich, um nicht Täuschungen unterworfen zu sein. (Z. ges. Brauw. **24**. 397 bis 398. München. Wissensch. Stat. f. Brauerei. München.) PROSKAUER.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12o. Nr. 122567 vom 19/6. 1900. [19/7. 1901].

Basler chemische Fabrik, Basel, *Verfahren zur Darstellung von aromatischen Sulfonsäureamiden und von Saccharin.* Beim Einleiten von Chlor in ammoniakal. Lsgg. von aromatischen *Sulfinsäuren* entstehen die entsprechenden *Sulfonsäureamide*; am besten wendet man 38—40° warme verd. alkoh. Lsgg. an, hierbei werden bei genügender Menge Ammoniak die aus den o-Sulfinbenzoësäureestern entstehenden Amide direkt in das Ammoniumsalz des Saccharins übergeführt, so daß man aus den o-Sulfinbenzoësäureestern in einer Operation direkt *Saccharin* erhält. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Benzolsulfamid* aus *Benzolsulfinsäure*, von *Toluolsulfamid* aus *Toluolsulfinsäure* und von *Saccharin* aus *o-Sulfinbenzoësäuremethylester.*

Kl. 12o. Nr. 122701 vom 3/1. 1900. [20/7. 1901].

Caesar Pomeranz, Wien, *Verfahren zur Darstellung von Äthoxyisoeugenol (Propenylbrenzkatechinäthoxymethyläther).* Die Umlagerung von *Safrol* in Isosafrol und die Anlagerung von Äthylalkohol findet gleichzeitig statt, wenn man Safrol mit alkoh. Kali unter Druck auf etwa 150° erhitzt; es entsteht *Äthoxyisoeugenol*, $C_6H_3(CH:CH\cdot CH_3)^1(OCH_2OC_2H_5)^3(OH)^4$. Das Äthoxyisoeugenol, Kp_{22}. 172°, ist farblos, nahezu geruchlos und wird durch Eisenchlorid in alkoh. Lsg. grün gefärbt.

Kl. 12p. Nr. 122474 vom 31/5. 1900. [17/7. 1901].

Ernst Erdmann, Halle a/S., *Verfahren zur Darstellung aromatischer Basen.* Bei der Einw. von *Formaldehyd* auf die wss. Lsgg. der salzsauren Salze parasubstituierter primärer, aromatischer Amine bei Ggw. oder Ausschluß von freier Salzsäure entstehen stark gelb gefärbte Lsgg., welche die salzsauren Salze neuer Basen von der empirischen Zus. der Anhydroformaldehydbasen enthalten. Die durch Übersättigen mit Soda und Abtreiben des überschüssigen Amins mit Wasserdampf meist als amorphe Substanzen gewonnenen neuen Basen sind gegen Mineralsäuren vollkommen beständig, im Gegensatz zu den durch Einw. von Formaldehyd auf freie Anilinbasen darstellbaren Anhydroformaldehydverbb.; sie bilden mit nicht zu verd. Mineralsäuren Salze, welche sich in h. W. l., mit salpetriger S. entstehen Nitrosamine. Auf Platinblech erhitzt, schm. sie zu klarer Fl., welche bei höherem Erhitzen verdampft unter Zurücklassung eines Rückstandes von schwer verbrennlicher Kohle. Die salzsauren Salze der neuen Basen vermindern die Säureempfindlichkeit von mit substantiven, säureempfindlichen Farbstoffen gefärbter Baumwolle. Die Base aus salzsaurem *m-Xylidin* ($CH_3:CH_3:NH_2 = 1:3:4$) schm. bei 62—65°, aus *p-Toluidin* bei 65—70°, beide amorph. Die Base aus salzsaurem *p-Chloranilin* bildet kompakte, glänzende Kryställchen (aus h. W.) von gelber Farbe, F. 188°; das in weißen Prismen krystallisierende Chlorhydrat ist swl. in W.

Kl. 12p. Nr. 122475 vom 23/8. 1900. [12/7. 1901].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten des Perinaphtylendiamins und seiner Derivate mit Aceton.* Behandelt man *Perinaphtylendiamin* oder seine Derivate; zweckmäßig in schwach saurer Lsg. mit Aceton, so entstehen Kondensationsprodd., die gegen SS. beständig sind und Azofarbstoffe liefern, die beständiger sind als die aus den Aus-

gangsmaterialien direkt darstellbaren Azofarbstoffe. Das Prod. aus *α_1-α_4-Naphtylendiamin-α_2-sulfosäure* hat die Zus. $C_{13}H_{14}N_2SO_3$, dasjenige aus *α_1-α_4-Naphtylendiamin*, $C_{13}H_{14}N_2$, giebt mit p-Nitrodiazobenzolchlorid eine olivgrüne Färbung, ebenso wie das Kondensationsprod. aus *α_2-Chlor-α_1-α_4-naphtylendiamin;* letzteres wird aus dem *α_2-Chlor-α_1-α_4-dinitronaphtalin* vom F. 180° durch Reduktion z. B. mit Zinn und Salzsäure gewonnen, sein Sulfat ist nahezu unl. in W.

Kl. 12p. **Nr. 122607** vom 19/6. 1900. [20/7. 1901].

Kalle & Co., Biebrich a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Mesochlor- und Mesobromakridin. Thioakridon* (vgl. Patentschrift 120586; C. **1901.** I. 1254) giebt mit Phosphorpentachlorid, bezw. mit Brom und rotem Phosphor *Mesochlor-*, bezw. *Mesobromakridin.* Das so erhältliche Mesochlorakridin, F. 122°, ist identisch mit dem aus Akridon dargestellten Mesochlorakridin. Mesobromakridin schm. bei 116—117°, bei seiner Darst. entsteht noch ein zweiter basischer Körper, F. 255°, der infolge seiner Unlöslichkeit in Äther entfernt werden kann.

Kl. 22b. **Nr. 122854** vom 4/9. 1900. [19/7. 1901].

Fritz Pollak, Wien, *Verfahren zur Darstellung eines gelben Farbstoffs.* Durch Kondensation von *1,8-Naphtylendiamin-3,6-disulfosäure* mit *Phtalsäure* oder Phtalsäureanhydrid mit oder ohne Anwendung eines Kondensationsmittels, wie Schwefelsäure, Chlorzink etc., entsteht ein gelber Farbstoff, der bisher noch nicht beschrieben worden ist, und der sich durch seine klare Nüance wie auch sein Egalisierungsvermögen auszeichnet. Er löst sich in Schwefelsäure mit gelblich roter Farbe auf. In A. ist er swl. Chlorbarium fällt aus seiner wss. Lsg. ein orangerotes, schwerlösliches Barytsalz. Die Färbungen, welche sich mit diesem Farbstoff erzielen lassen, sind den mit *Metanilgelb* erhältlichen sehr ähnlich, aber feuriger in der Nüance u. durchaus beständig gegen den Einflufs von Licht, Mineralsäuren, Chlor oder schwefliger Säure. Durch Alkalien werden sie bei Temperaturen unter 63° C. nicht angegriffen, durch kochende Alkalien jedoch rasch zerstört, wobei sowohl die Faser wie das Bad völlig farblos erscheinen.

Kl. 22d. **Nr. 122826** vom 30/5. 99. [19/7. 1901].

Joh. Rud. Geigy & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung von schwarzen schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffen.* Wie beim Zusammenschmelzen von *p-Amidophenolen* mit Oxyazoverbb. mit *Schwefel* gemäfs Patent 122827 (vgl. S. 383) werden auch beim Ersatz der dort genannten Oxyazoverbb. durch *Amidoazobenzol*, bezw. *o-Amidoazotoluol* unter Anwendung oder Fortfall von Verdünnungsmitteln schwarze Schwefelfarbstoffe erhalten. Auch hier ist an Stelle von p-Amidophenol noch Amido-o-kresol ($CH_3 : OH : NH_2 = 1 : 2 : 5$) für die Rk. geeignet.

Kl. 53i. **Nr. 122690** vom 29/3. 99. [24/7. 1901].

Tropon, G. m. b. H., Bonn a. Rh., *Verfahren zur Entbitterung von Lupinen und zur Gewinnung bitterstofffreier Eiweifsstoffe aus den Lupinen.* Die Lupinen werden mittels eines mit flüchtigem Alkali (NH_3) oder einer flüchtigen S. (Essigsäure) versetzten Lösungsmittels (Bzn.) von Fett befreit u. der Rückstand wird mit W. ausgelaugt, aus welchem die Eiweifsstoffe durch Neutralisierung frei von Bitterstoffen gefällt werden können. Der Rückstand stellt dann einen weifslich gelben, nach Bohnen oder Erbsen schmeckenden Körper dar; in Verlust sind nur das Fett und die Bitterstoffe gegangen.

Schlufs der Redaktion: den 22. Juli 1901.

R. FRIEDLAENDER & SOHN in BERLIN, NW., Carlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

W. Louguinine

Beschreibung der Hauptmethoden,

welche bei der Bestimmung der Verbrennungswärme üblich sind.

112 Seiten gross-4, mit 4 Tafeln in Kupferstich und 21 Textfiguren.

Preis 10 Mark.

Der Verfasser bietet in diesem Werke eine historische Darstellung der verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen, und giebt dann eine eingehende Beschreibung von Berthelot's calorimetrischer Bombe und deren Anwendung. Den Schluss macht eine ausführliche Darlegung der bis jetzt zur Anwendung gebrachten Systeme des Eiscalorimeters.

Früher erschien in unserem Verlage:

W. Marckwald.

Ueber die Beziehungen zwischen dem Siedepunkte und der Zusammensetzung chemischer Verbindungen,

welche bisher erkannt worden sind.

55 Seiten in-8. 1887. Preis 2 Mark.

Darstellung der physikalischen Eigenschaften der chemischen Verbindungen CpHqOr

als Function der Atomsumme oder Densitätszahl p + q + r.

Von

J. A. Groshans.

Ein Band von 224 Seiten in gross-8. 1896.

Preis 6 Mark.

In dem vorliegenden Werke handelt es sich um ein neues Attribut der chemischen Elemente und Verbindungen, das vom Verfasser Densitätszahl genannt wird. Die gefundenen neuen Resultate liegen zwar ausserhalb des augenblicklich eingeschlagenen Weges der Wissenschaft, dürften sich aber für die physikalische Chemie von hoher Bedeutung erweisen.

Früher erschien von demselben Verfasser:

Des Combinaisons Chimiques Cp Hq Or

et des Nombres de Densité des Eléments.

1888. 83 pag. in-8. Preis ℳ 2.–.

Des Dissolutions aqueuses par rapport aux Nombres de Densité des Eléments.

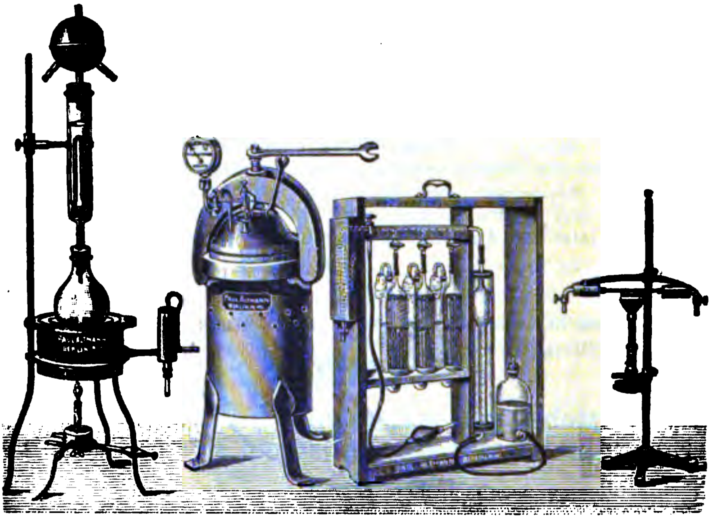
1888. 103 pag. in-8. Preis ℳ 2.40.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. Berlin NW., Luisen-Strasse 47.

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrirte Cataloge für Interessenten franco.

Patente Gegr. 1878
BERLIN N.W.
A. Kuhnt & R. Deissler
Gebrauchsmuster

Junger Chemiker,

bisher Assistent an einem Königl. Institut zu Berlin, sucht zum Eintritt in die Praxis Stellung.

Offerten unter **P. V. 9** durch **Rudolf Mosse, Berlin SW.**

Recept (leicht fabriz.)

zu kaufen gesucht.

Offerten unter Chiffre **Z. K. 5035** an **Rudolf Mosse, Zürich.**

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten gross -8., mit 1 lithogr. Tafel.

Preis 4 ℳ.

Preussische höhere Fachschule für Textil-Industrie, Krefeld.

(Färberei- und Appreturschule.)

In der Färberei- und Appreturschule wird Unterricht ertheilt in **allgemeiner Chemie, chemischer Technologie,** sowie in **Färberei, Bleicherei, Druckerei** und **Appretur.**

Beginn des **Wintersemesters am 23. September d. J.** Programme und nähere Auskunft durch den **Direktor Dr. H. Lange.**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: J. Leschinski, Berlin.

Nr. 7. 1901. Bd. II.
S. 449—520.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen chemischen Gesellschaft.
Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt
in Leipzig, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren:
Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Ing.-Chemiker P. Dauge in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Prof. Dr. E. Fromm in Freiburg i. B. — J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. Mach in Marburg. — Dr. F. Muhlert in Elberfeld. — Dr. Th. Posner in Greifswald. — Dr. B. Prager in Berlin. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Dr. O. Ruff in Berlin. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Prof. Dr. M. Siegfried in Leipzig. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

72. Jahrgang (5. Folge. 5. Jahrgang) 1901. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Apparate. C. A. Bell, Eine Kalibrierquecksilberpipette 449. — Alfred Chatelan, Extraktionsapparat mit Vorrichtung zum Abdestillieren 450. — Josef Rieder, Elektrolytschleifwerkzeuge 450. — Lord Rayleigh, Über ein neues Manometer etc. 450. — H. Sertz, Schutzmaske für chemische Arbeiten 450.

Allgemeine und physikalische Chemie. Alexius Batschinski, Zur Kenntnis der Abhängigkeit der Viskosität der flüssigen Körper von der Temperatur etc. 450. — C. Hensgen, Zur Dissociation der Elektrolyte etc. 451. — W. K. Shepard, Eine neue Lösung für das Kupfervoltameter 451. — H. N. Morse u. D. W. Horn, Die Darstellung von osmotischen Membranen durch Elektrolyse 452. — Erich Müller, Zur Chlorknallgaskette 452. — Richard Lorenz, Die Elektrolyse geschmolzener Salze 452. — S. B. Christy, Die elektromotorische Kraft der Metalle in Cyanidlösungen 453. — W. Jaeger u. St. Lindeck, Unterss. über Normalelemente etc. 453. — Max Oker-Blom, Eine elektrometrische Methode, sehr kleine Mengen von Elektrolyten, deren Ionen verschieden rasch wandern, nachzuweisen 453. — Max Frank, Die Elektrolyse, ein endothermischer Prozefs von der allergröfsten praktischen Bedeutung 454. — Theodore William Richards und Ebenezer Henry Archibald, Unters. über das Wachsen von Krystallen mittels Photomikrographie 454. — F. G. Donnan, Versuch einer Theorie der kolloidalen Auflösung 454. — Max Oker-Blom, Die Resorption einer Lösung durch eine andere 454. — Robert Pauli, Entfernung der dissociierten Ionen 455. — Hans Jahn, Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen 455. — B. D. Steele, Die Messung von Ionengeschwindigkeiten in wässeriger Lösung etc. 455.

Anorganische Chemie. F. Mylius, Tellursäure etc. 456. — E. Baur, Synthetische Bildung von Ammoniak 457. — G. Bredig, Ein kleiner Beitrag zur Ammoniumfrage in wässeriger Lösung 458. — F. Ullmann und A. Fornaro, Herstellung des Phosphoroxychlorids 458. — William Henry Mc. Lauchlan, Darstellung einiger Sulfoxyarseniate 458. — de Forcrand, Thermochemische Unters. der festen Kalihydrate 459. — Ad. Jouve, Über einen krystallinischen Kalk 459. — Theodore William Richards u. Frank Roy Fraprie, Die Löslichkeit des Manganosulfats 459. — A. Meusser, Über Kobalt- und Nickeljodat etc. 459. — Hermann Itzig, Einflufs von Molybdänsäure und Molybdaten auf die spezifische Drehung von Malaten 461.

Organische Chemie. Ch. Moureu und R. Delange, Neue Methode der Synthese von Acetylenaldehyden 461. — A. Michaelis u. K. v. Arend, Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Amidocrotonsäureester 462. — O. Doebner u. A. Wolff, Zur Kenntnis der Sorbinsäure 462. — Chavanne, Über die Brenzschleimsäure etc. 463. — L. Bouveault und A. Bongert, Über das Nitrierungsprodukt des Acetessigesters 463. — A. Bongert, Neue Spaltungen des C-Butyrylacetylessigsäuremethylesters 464. — O. Emmerling, Synthetische Wirkung der Hefemaltase 464. — Arthur Weinschenk, Kondensation von Aceton mit Harnstoff 465. — F. Ferrand, Zur Kenntnis der Dichlor-o-xylole 465. — A. Chilesotti, Zur Kenntnis der elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitrokörper zu Aminen 465. — O. Piloty und B. Graf Schwerin, Über die Existenz von Derivaten des vierwertigen Stickstoffs 466. — E. Noelting, A. Braun und G. Thesmar, Über Nitro- und Bromderivate der Xylidine 467. — Eugen Bamberger u. Thor Scheutz, Über die Oxydation des Benzylamins 470. — K. Elbs und B. Schwarz, Über einige Azoderivate des m-Nitro-p-toluidins 471. — P. Brenans, Über einige Ätherderivate der Jodphenole 471. — Carl Goldschmidt, Über Phenacylphenacetin 472. — F. Kaufler u. F. Wenzel, Über den orientierenden Einfluſs der Methoxylgruppe bei der Nitrierung 472. — Henri Imbert, Wirkung der Pyridinbasen auf die Tetrahalogenbenzochinone 473. — Eugen Bamberger und Ed. Demuth, Synthese des Orthoazidobenzaldehyds 474. — L. Marchlewski und J. Sosnowski, Zur Kenntnis des Isatins etc. 474. — H. Erdmann, Einwirkung von Formaldehyd auf Anthranilsäuremethylester 474. — Fr. Fichter u. Sylvain Hirsch, Versuche zu einer neuen Synthese γ-δ-ungesättigter Säuren 475. — R. Schmidt, Berichtigung bezüglich des Cyklocitralsemicarbazons 475. — L. Tschugaeff, Überführung von Thujylamin in Thujen 476. — Hans Rupe u. Max Ronus, Über Cineolsäure 476. — E. Erdmann, Notiz über Jasminblütenöl 478. — E. Erdmann und H. Erdmann, Zur Kenntnis des Neroliöles 478. — P. Welmans, Die Farbenreaktionen des Pfefferminzöles 478. — F. Ullmann u. Jean Bielecki, Über Synthesen in der Diphenylreihe 478. — C. Liebermann, Über Dioxyfluoresceïn 480. — A. Buntrock, Über die neuesten Fortschritte der Chemie der Alizarinfarben 481. — H. Pauly u. A. Schaum, Über Aminopyrrolidine 481. — H. Pauly und C. Boehm, Über das β-Ketotetramethylpyrrolidin 482. — Emil Diepolder, Über die Base aus N-Methyltriphenoxazinphenylazoniumsalzen 483. — C. Schuyten, Konstitution der metallischen Salipyrine 484. — A. B. Griffiths u. N. J. Bluman, Die stickstoffhaltigen Basen im rumänischen Petroleum 484. — Hermann Bach, Einwirkung des Aldehydkollidins auf substituierte aromatische Aldehyde etc. 484. — A. Eibner und E. Simon, Zur Konstitution des p-Toluchinophtalons 485. — Herman Decker, Bildung von ana-Nitrochinolin aus Metanitranilin 486.

Physiologische Chemie. Wilhelm Zopf, Zur Kenntnis der Flechtenstoffe 487. — O. Hesse, Zur Kenntnis der Flechten etc. 489. — Max Engelhardt, Unterss. über den Fettgehalt des menschlichen Blutes 490. — Ernst Ziemke, Zur Unterscheidung von Menschen- und Tierblut mit Hilfe eines spezifischen Serums 491. — Paul Mayer, Über eine bisher unbekannte reduzierende Substanz des Blutes 491. — R. Lépine u. Boulud, Zucker des Blutes 492. — W. R. Orndorff und J. E. Teeple, Über Bilirubin, den roten Farbstoff der Galle 492. — D. Holde u. M. Stange, Gemischte Glyceride in natürlichen Fetten 492. — P. A. Levene, Darstellung und Analyse einiger Nukleïnsäuren 492. — Fr. N. Schulz, Die Krystallisation von Eiweiſsstoffen etc. 493. — T. Lauder Brunton und Herbert Rhodes, Gegenwart eines glykolytischen Enzyms im Muskel 493. — S. G. Hedin und S. Rowland, Unterss. über das Vorkommen von proteolytischen Enzymen im Tierkörper 493. — F. Malméjac, Über die Milch vom Plateau de Sétif 494. — N. Sieber, Entgiftung der Toxine etc. 494. — J. Kupzis, Über den niedrigsten für das Leben der Fische notwendigen Sauerstoffgehalt des Wassers etc. 494. — A. Chauveau und Tissot, Kann in einer Atmosphäre, die durch Gegenwart von Schwefelwasserstoff deletär geworden ist, eine Vergiftung durch die Haut oder die äuſseren Schleimhäute eintreten? 495. — S. Salaskin, Bildung des Leucinimids etc. 495. — E. Pflüger, Die Resorption der Fette vollzieht sich dadurch, daſs sie in wässerige Lösung gebracht werden 496. — Cipollina, Oxalsäure im Organismus 496. — Ernst Bendix, Über physiologische Zuckerbildung nach Eiweiſsdarreichung 496. — Henry Stassano, Über die Rolle der Leukocyten bei der Ausscheidung 497. — A. A. Kuliabko, Über das Ureïn des Dr. Moor etc. 497. — W. Ovid Moor, Weitere Unterss. über Ureïn, den hauptsächlichsten organischen Bestandteil des menschlichen Harns 498.

Mineralogische und geologische Chemie. Carlo Formenti, Analysen angeblicher italienischer Bauxite 498. — A. Lacroix, Über den Tephroit der Hautes-Pyrénées 498. — E. Manasse, Stilbit und Foresit im Elbaner Granit 499. — A. Gawalowski, Untersuchung einiger industriell verwertbarer Mineralien 499. — A. F. Rogers, Mineralogische Notizen 500. — L. Jatschewski, Die Alibertsche Graphitlagerstätte auf dem Botogolskij-Golez 500. — J. Lorié, Die Brunnengase in den Niederlanden 500. — F. Parmentier, Über die intermittierende Quelle von Vesse in der Nähe von Vichy 501.

Analytische Chemie. H. Pellet, Bestimmung der Phosphorsäure des Ammoniumphosphomolybdats 501. — A. Hollard, Bestimmung des Silbers in schwefelhaltigen Mine-

ralien 501. — A. Biltéryst, Unterscheidung der Albumine, Syntonine etc. des Muskels 502. — A. J. Ferreira da Silva, Empfindlichkeit der Methoden zum Nachweis der Salicylsäure in den Weinen 503. — Hans Proelss, Zum Nachweis von Alkaloiden, Glucosiden und Bitterstoffen bei forensisch-chemischen Arbeiten 503. — H. Quantin, Beobachtungen bei der Handelsanalyse des Weinsteins 503. — A. Biltéryst, Formaldehyd in der Milch 504. — A. Partheil, Zur Kenntnis des Butterfettes 504. — Karl Windisch, Ergebnisse der Unters. reiner Naturweine des Jahres 1899 504. — A. Jaboin, Neue Art der graphischen Darstellung von Harnanalysen 505. — O. Freund, Zur Methodik des Peptonnachweises im Harn etc. 505. — Otto Folin, Neue Methode zur Bestimmung des Harnstoffs im Harne 506; Verfahren zur Bestimmung des Ammoniaks im Harne 506. — Otto Folin und Phil. A. Shaffer, Quantitative Bestimmung der Harnsäure im Harn 507. — Julius Tóth, Neue Methode zur Bestimmung des Nikotins im Tabak etc. 507. — Richard Kissling, Die Bestimmung des Erstarrungspunktes von Paraffinmassen und Handelsparaffin 507. — G. Giorgis u. G. Feliciani, Beitrag zur technischen Analyse etc. 507. — Otto H. Klein u. S. F. Peckham, Über Cementprüfung 508.

Technische Chemie. C. H. Volney, Die Fabrikation von Salpetersäure 508. — T. E. Thorpe u. C. Simmonds, Bleisilikate in ihrer Beziehung zur Töpferwarenfabrikation 508. — E. Kochs u. F. Seyfert, Über die Beurteilung von Email etc. 508. — W. Jackson u. E. M. Rich, Die Konstitution des Glases 512. — C. Schärtler, Neues aus der Steinzeugindustrie 513. — P. D. Zacharias, Theorie des Färbevorgangs 513. — J. Merritt Matthews, Die Synthese des Indigos 514. — J. M. Eder, Chapman Jones' Sensitometer oder Plattenprüfer 514. — Hermann Fischer, Neuerungen und Vorschläge auf dem Gebiete der Holzdestillation 514. — J. Kramers, Soll der Wassergasbetrieb kontinuierlich oder diskontinuierlich sein? 514. — Theodor Rosenthal, Zur Chemie des Braunkohlenteers 514.

Bibliographie 515. — **Patente** 517.

Namenregister.

Archibald, E. H. 454.
Arend, K. v. 462.
Bach, H. 484.
Bamberger, E. 470. 474.
Batschinski, A. 450.
Baur, E. 457.
Bell, C. A. 449.
Bendix, E. 496.
Berliner 455.
Bielecki, J. 478.
Biltéryst, A. 502. 504.
Bluman, N. J. 484.
Boehm, C. 482.
Bogdan 455.
Bongert, A. 463. 464.
Boulud 492.
Bouveault, L. 463.
Braun, A. 467.
Bredig, G. 458.
Brenans, P. 471.
Brunton, T. L. 493.
Bukschnewski 455.
Buntrock, A. 481.
Chatelan, A. 450.
Chauveau, A. 495.
Chavanne 463.
Chilesotti, A. 465.
Christy, S. B. 453.
Cipollina 496.
Decker, H. 486.
Delange, R. 461.
Demuth, E. 474.
Diepolder, E. 483.
Doebner, O. 462.
Donnan, F. G. 454.
Eder, J. M. 514.
Eibner, A. 485.
Elbs, K. 471.
Emmerling, O. 464.
Engelhardt, M. 490.
Erdmann, E. 478.
Erdmann, H. 474. 478.
Feliciani, G. 507.
Ferrand, L. 465.
Fichter, F. 475.
Fischer, H. 514.
Folin, O. 506. 507.
Forcrand, de 459.
Formenti, C. 498.
Fornaro, A. 458.
Frank, M. 454.
Freund, O. 505.
Froprie, F. R. 459.
Gawalowski, A. 499.
Giorgis, G. 507.
Goldhaber 455.
Goldschmidt, C. 472.
Griffiths, A. B. 484.
Hedin, S. G. 493.
Hensgen, C. 451.
Hesse, O. 489.
Hirsch, S. 475.
Holde, D. 492.
Hollard, A. 501.
Horn, D. W. 452.
Imbert, H. 473.
Itzig, H. 461.
Jaboin, A. 505.
Jackson, W. 512.
Jaeger, W. 453.
Jahn, H. 455.
Jatschewski, L. 500.
Jouve, A. 459.
Kaufler, F. 472.
Kissling, R. 507.
Klein, O. H. 508.
Kochs, E. 508.
Kramers, J. 514.
Kuliabko, A. A. 497.
Kupzis, J. 494.
Lacroix, A. 498.
Lépine, R. 492.
Levene, P. A. 492.
Liebermann, C. 480.
Lindeck, S. 453.
Lorenz, R. 452.
Lorié, J. 500.
Malméjac, F. 494.
Manasse, E. 499.
Marchlewski, L. 474.
Matthews, J. M. 514.
Mayer, P. 491.
McLauchlan, W. H. 458.
Metelka 455.
Meusser, A. 459.
Michaelis, A. 462.
Moor, W. O. 498.
Morse, H. N. 452.
Moureu, C. 461.
Müller, E. 452.
Mylius, F. 456.
Noelting, E. 467.
Oker-Blom, M. 453. 454.
Oppenheimer 455.
Orndorff, W. R. 492.
Parmentier, F. 501.
Partheil, A. 504.
Pauli, R. 455.
Pauly, H. 481. 482.
Peckham, S. F. 508.
Pellet, H. 501.
Peschges, W. 504.
Pflüger, E. 496.
Piloty, O. 466.
Proelss, H. 503.
Quantin, H. 503.
Rayleigh, L. 450.
Rhodes, H. 493.
Rich, E. M. 512.
Richards, T. W. 454. 459.
Rieder, J. 450.
Rogers, A. F. 500.
Ronus, M. 476.
Rosenthal, T. 514.
Rowland, S. 493.
Rupe, H. 476.
Salaskin, S. 495.
Schärtler, C. 513.
Schaum, A. 481.
Scheuts, T. 470.
Schmidt, R. 475.
Schulz, F. N. 493.
Schuyten, C. 484.
Schwarz, B. 471.
Schwerin, B. Graf 466.
Sertz, H. 450.
Seyfert, F. 508.
Shaffer, P. A. 507.
Shepard, W. K. 451.
Sieber, N. 494.
Silva, A. J. F. da 503.
Simmonds, C. 508.
Simon, E. 485.

Sosnowski, J. 474.
Stange, M. 492.
Stassano, H. 497.
Steele, B. D. 455.
Teeple, J. E. 492.
Thesmar, G. 467.
Thorpe, T. E. 508.
Tissot 495.
Tóth, J. 507.
Tschugaeff, L. 476.
Ullmann, F. 458. 478.
Volney, C. H. 508.
Weinschenk, A. 465.
Welmans, P. 478.
Wenzel, F. 472.
Windisch, K. 504.
Wolff, A. 462.
Zacharias, P. D. 513.
Zopf, W. 487.
Ziemke, E. 491.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 5. August 1901.

8k. H. 24782. **Indigo**, Verfahren zur Reduktion von — mit Ammoniak und Metallen. Chemische Fabrik Opladen vorm. Gebr. Flick, Gesellsch. mit beschr. Haftung, Opladen. 18/10. 1900.

12p. D. 11585. **Dihydropyrrole**, Verfahren zur Darstellung von — aus Pyrrolen. Dr. M. Dennstedt, Hamburg. 25/2. 1901.

16. T. 6802. **Siliciumfluorid**, Verfahren zur Verhütung des Entweichens von — bei der Aufschliessung von Phosphaten. Gebr. Douglas, Strehla a. E. 8/8. 99.

22d. G. 15141. **Farbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen — aus m-Toluylendiamin und Phtalsäure. Joh. Rud. Geigy & Co., Basel. 15/12. 1900.

85a. A. 6275. **Wasserreinigung**. Vorrichtung zum Zuführen der Lösung von Chemikalien für die —. Allgemeine Städtereinigungsgesellschaft m. b. H., Wiesbaden. 25/2. 99.

85c. F. 13293. **Abwässer**, Verfahren und Apparat zur Reinigung von —; Zus. z. Patent 118497. Oskar Freysoldt, Stettin. 30/8. 1900.

8. August 1901.

12d. O. 3438. **Kohle**, Verfahren zur Gewinnung von für Entfärbungszwecke geeigneter —. Rafael Ostrejko, Satkuny, Bezirk Kowno, Russl. 10/7. 1900.

12o. A. 7965. **Antimonlactat**, Verfahren zur Herstellung von Doppelverbindungen des — mit Lactaten der Alkalien und Erdalkalien. Aktien-Gesellschaft der Revaler Chemischen Fabrik Richard Mayer, Reval, Russl. 16/4. 1901.

12o. F. 13956. **Isatosäure**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 20/3. 1901.

12q. B. 28110. **Phenylglycin-o-carbonsäure**, Verfahren zur Darstellung von —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 24/11. 1900.

12q. E. 7292. **Diphenylreihe**, Verfahren zur Darstellung tertiärer Basen der —. Dr. E. Rosenthal, Berlin. 1/12. 1900.

12q. R. 15244. **Diphenylreihe**, Verfahren zur Darstellung tertiärer Basen der —. Dr. E. Rosenthal, Berlin. 1/12. 1900.

22a. F. 13219. **Monoazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung substantiver — aus β_1-Benzoylamido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 21/8. 1900.

22a. O. 3454. **Disazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von gemischten substantiven — aus Acetyl-β_1 α_3-amidonaphtol-β_4-sulfosäure. K. Oehler, Offenbach a. M. 6/8. 1900.

22b. F. 13277. **Farbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von sauer färbenden — der Anthracenreihe; Zusatz z. Pat. 108395. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 6/9. 1900.

22c. F. 13786. **Thiazinfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von — aus Phenanthrenchinon. Dr. Alfred Fries, Mülhausen i. Els. 5/2. 1901.

22d. B. 28734. **Baumwollfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung brauner schwefelhaltiger —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 28/2. 1901.

22d. F. 13413. **Schwefelfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von —; Zusatz z. Anm. F. 13390. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 17/10. 1900.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

R. FRIEDLAENDER & SOHN in BERLIN NW.

Vor Kurzem erschien in unserem Verlage:

Geschichte und Systematik der **Indigo-Synthesen** mit specieller Berücksichtigung der einschlägigen Patentliteratur.

Von **Arnold Reissert.**

27 Seiten gr. 8. — Preis 1 Mark.

Chemisches Central-Blatt.

1901 Band II. Nr. 7. 14. August.

Apparate.

C. A. Bell, *Eine Kalibrierquecksilberpipette.* Vf. hat eine Pipette (Fig. 25) konstruiert, welche für Kalibrierungen aller Art sich als praktisch und genau erwiesen hat. Der Quecksilberbehälter *A* besteht aus mäfsig dickem, weichem Jenenser Glas und endigt unten in ein enges Rohr, dessen Öffnung ca. 0,4 mm Durchmesser besitzt. Das obere Ende ist in eine sehr enge, 1—1,5 ccm lange Kapillare ausgezogen, deren Durchmesser an der engsten Stelle so gering sein mufs, dafs ein Druck von mindestens 15 cm Quecksilber notwendig ist, um das Metall hindurchzutreiben. Der Behälter *A* ist luftdicht in einem weiteren Rohr *B* befestigt, welches am oberen Ende ausgezogen ist. Die Verb. stellt man praktisch durch geschmolzenes Silberchlorid her und kann dann die Pipette erhitzen und im Luftstrom trocknen, ohne *A* u. *B* auseinander zu nehmen.

Zum Gebrauch der Pipette streift man über das Ende von *B* einen luftdicht schliefsenden Kautschukschlauch u. saugt Quecksilber ein, bis es noch wenige Millimeter von der Mündung der Kapillare entfernt ist. Man kann es leicht auf jedes gewünschte Niveau bringen u. dieses an der Aufsenseite von *B* durch eine Marke bezeichnen. Nach beendeter Füllung drückt man den Schlauch zu u. kann nun die Pipette heben, ohne einen Verlust an Quecksilber befürchten zu müssen, so lange man sie annähernd senkrecht hält. Beim Entleeren der Pipette hebt man den Druck auf den Schlauch auf und läfst das Quecksilber in das zu kalibrierende Rohr fliefsen. Einen kurzen Metallfaden, welcher im unteren Ende von *A* zurückbleibt, entfernt man nicht durch Hineinblasen, sondern durch Zuhalten des Schlauches und Erwärmen von *A* mit der Hand.

Fig. 25.

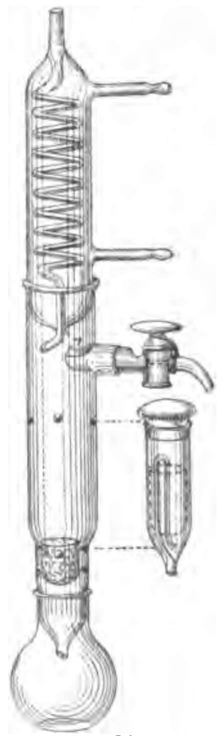


Fig. 26.

Wenn das Quecksilber frei von Verunreinigungen u. trocken ist, so bilden sich niemals Luftblasen in *A*, und das Volum des ausfliefsenden Quecksilbers ist in geringen Grenzen bei gleichbleibender Temperatur stets konstant. So fand Vf. bei einer Pipette von 17 g Quecksilberinhalt und einer Ausflufsöffnung von 0,05 cm Durchmesser das Volum konstant innerhalb 0,00004 ccm.

Eine kleine Metallkugel bleibt zuweilen in dem unteren engen Teil von *A* sitzen, welche man durch Wiederaufsaugen eines Teils des Quecksilbers entfernen kann, besonders wenn man den Teil des Rohres vorher erwärmt. Die Pipette erfordert nur eine geringe Menge Quecksilber, und letzteres bleibt stets völlig rein. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 179—81. 3/7.) FAHRENHORST.

Alfred Chatelan, *Extraktionsapparat mit Vorrichtung zum Abdestillieren.* Der App. (Fig. 26) erlaubt, die Extraktion einer Substanz und die Abdestillation des Lösungsmittels in einer Operation vorzunehmen, ohne dafs man den App. auseinander zu nehmen braucht. Nach Beendigung der Extraktion dreht man den Kühler, bis die Mündung über dem Auffanglöffel steht. Der Glashahn läfst sich durch einen Korkstopfen ersetzen, in welchen man nach vollendeter Extraktion ein zweckmäfsig gebogenes Glasrohr einsetzt. — Der App. wird von FRANZ HUGERSHOFF, Leipzig, geliefert. (Chem.-Ztg. **25**. 612. 17/7.) HESSE.

Josef Rieder, *Elektrolytschleifwerkzeuge.* Körner von Schmirgel oder Carborundum werden mit einem Graphitüberzug versehen und dann in der Lsg. eines Metallsalzes an die Kathode gebracht. Das Metall, z. B. Kupfer, das sich elektrolytisch niederschlägt, haftet auch fest an den Körnern des Schleifpulvers, wodurch dieses eingebettet wird. Man kann auf diesem Wege kleine Schleifwerkzeuge von bestimmten Formen bequem herstellen, indem man die Metallfassung als Kathode benutzt. (Z. f. Elektrochemie **7**. 765—67. 11/7. Leipzig.) BODLÄNDER.

Lord Rayleigh, *Über ein neues Manometer und über das Gasdruckgesetz zwischen 1,5 und 0,01 mm Quecksilber.* BOHR (Ann. der Physik **27**. 479) hat angegeben, dafs für Sauerstoff bei sehr kleinen Drucken das BOYLE'sche Gesetz nicht mehr gelte, und dafs die Abhängigkeit des Druckes vom Volum bei 0,7 mm eine unstetige Änderung erfahre. Zur Prüfung dieser Beobachtung ersann der Vf. einen App., durch den minimale Druckunterschiede bis herab zu $^1/_{2000}$ mm gemessen werden können. Der App. beruht darauf, dafs zwei Spitzen, die bei gleichem Niveau zweier Quecksilberflächen die Oberflächen eben berühren, auch bei verschiedenem Niveau dadurch zur Berührung mit den Flächen gebracht werden, dafs man ein Brett, an dem sie befestigt sind, um einen gewissen Winkel dreht. Der Winkel, um den die Verbindungslinie der beiden Spitzen gedreht werden mufs, damit beide eben das Quecksilber berühren, wird mit Spiegel u. Fernrohr gemessen. Die Verss. ergaben, dafs für Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bei den kleinsten Drucken das BOYLE'sche Gesetz innerhalb der sehr kleinen Fehlergrenzen genau gilt. Höchstens besteht für Wasserstoff eine kleine, kaum sicher feststellbare Abweichung. Bei Sauerstoff konnte kein Anhalt dafür gewonnen werden, wie BOHR zur Beobachtung einer Anomalie gelangen konnte. (Proc. Royal Soc. London **196**. 205—23. — Z. physik. Ch. **37**. 713—34. 12/7.) BODLÄNDER.

H. Sertz, *Schutzmaske für chemische Arbeiten.* Vf. empfiehlt als Schutzvorrichtung bei chemischen Arbeiten einen eimerförmigen, über den Kopf zu stülpenden, gut sitzenden Drahtkorb aus verzinntem Eisendrahtnetz. Derselbe wird von F. HUGERSHOFF, Leipzig, geliefert. (Chem.-Ztg. **25**. 629. 24/7. Tharandt. Chem. Lab. der kgl. sächs. Forstakademie.) HESSE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Alexius Batschinski, *Studien zur Kenntnis der Abhängigkeit der Viskosität der flüssigen Körper von der Temperatur u. von ihrer chemischen Konstitution.* Abhandlg. I. Die Prüfung der Beziehung $\eta \cdot T^3 = E =$ konst., d. h., dafs die innere Reibung der

meisten Fll. sich umgekehrt proportional der dritten Potenz der absoluten Temperatur *T* ändert, hat ergeben, daſs Brom und Stickstoffdioxyd dem Gesetze folgen, ebenso 10 KW-stoffe der aliphatischen Reihe, dagegen von 30 Halogenderivaten nur 20 mit genügender Annäherung. Von 6 Nitroderivaten folgt 1 dem Gesetz, die übrigen sind unvollständig untersucht. Von 5 Schwefelverbb. erfüllen 3 das Gesetz, von 10 Aldehyden und Ketonen 5; über die übrigen liegt unvollständiges Material vor. 6 Äther folgen dem Gesetz, Anhydride, SS., AA. u. W. (unterhalb seines Kp.) dagegen nicht. Von 13 aromatischen Verbb. schlieſsen sich 5 dem Gesetze annähernd an, ebenso thun dies von 38 Estern einige in recht befriedigender Weise, andere nur bei höheren Temperaturen, andere sind unvollständig untersucht. (Bull. de la Soc. Imp. des Naturalistes de Moscou **1901**. 1—101. [April.] Moskau. Univ.; Sep. v. Vf.) Böttger.

C. Hensgen, *Zur Dissociation der Elektrolyte. Die chemische Dissociation des Kupfersulfats unter dem Einfluſs von Wasser und Temperatur.* (Vorläufige Mitteilung.) Vf. hat bereits früher bei der Analyse von Lsgg. der *Neutralsalze* Abweichungen der Zus. gegenüber der der festen Salze gefunden. Das Verhältnis von Säureanhydrid zu Metalloxyd verändert sich mit der Menge des Lösungswassers und mit der Temperatur sehr erheblich. Vf. demonstriert dies am *Kupfersulfat*. Stellt man davon eine bei 4° gesättigte Lsg. dar, so ist das Verhältnis von CuO : SO_3 in der Lsg. nach 3 Tagen 1 : 1,014 nach 8 Tagen 1 : 1,027. Mit der Art der Herst. der gesättigten Lsg. verändert sich dieses Verhältnis in noch gröſserem Maſse. Vf. zeigt weiter, wie mit der Verdünnung der gesättigten Lsg. und mit dem Erhitzen auf 95° das Verhältnis von CuO : SO_3 immer weiter verschoben wird, so daſs es schlieſslich 1 : 1,454 wird. In späteren Mitteilungen wird Vf. beweisen, daſs solche chemische Dissociation durch W. sich ganz allgemein bei Salzen des Cu, Zn, Mg, Ca und sogar bei Salzen der Alkalimetalle auffinden läſst. Von groſser Wichtigkeit sind diese Beobachtungen für physiko-chemische Messungen, da bei so empfindlichen Methoden, wie z. B. den Leitfähigkeitsbestimmungen, die oben erwähnten Abweichungen in der Zus. der gelösten Salze sehr ins Gewicht fallen müssen. Auch die Acidität und Alkalität der Lsgg. vieler Neutralsalze erklärt Vf. aus der von ihm gefundenen *chemischen Dissociation*. (J. pr. Chem. [2] **63**. 554—62. 29/6. Plettenberg in Westphalen.) Rassow.

W. K. Shepard, *Eine neue Lösung für das Kupfervoltameter.* Vf. suchte das Voltameter in dem Sinne zu verbessern, daſs auch stärkere Ströme ohne unbequeme Vergröſserung des Apparats mit hinreichender Genauigkeit gemessen werden können. Er verwandte hierzu eine neutrale Kupfersulfatlsg., die folgendermaſsen hergestellt wurde: Aus einer konz. Cu-Sulfatlösung wurde durch Kochen die Luft ausgetrieben und dann deren Temperatur 1 Stunde lang auf 100° zur Neutralisation in Kontakt mit metallischem Cu erhalten. Hierauf wurde zu der Lsg. (D. 1,20) eine Kleinigkeit NH_4Cl gesetzt. Voltameter wurden zwei benutzt, je aus drei Anoden- und zwei Kathodenplatten bestehend. Die Platten waren 10,5—19 cm groſs. Die Kathodenplatten wurden an den Ecken und Kanten wohl gerundet und mit Sandpapier poliert. Sie wurden zunächst, um jede Oxydspur zu entfernen, in mit H_2SO_4 schwach angesäuertes W. gebracht, mit reinem W. abgespült, mit Filtrierpapier und dann über der Gasflamme getrocknet. War Cu niedergeschlagen, so wurden die Platten nicht länger an der Luft gelassen, als zum Abwaschen der Sulfatlsg. unbedingt notwendig war, um das Oxydieren des Cu zu verhindern. Am besten wurde letzteres erreicht, wenn die Platten im ganzen zugleich in W. mit einigen Tropfen H_2SO_4 getaucht und dann, wie oben angegeben, gespült und getrocknet wurden. Die nach diesen Angaben angestellten Verss. differierten noch bei 30 Ampères und einer Stromdichte von 0,45 $\frac{\text{Ampères}}{\text{cm}}$ um weniger als 1 °/₀. Die gewonnenen Resultate stellte Vf. in

folgenden Sätzen zusammen: Zwischen 20 u. 40° C. ist die niedergeschlagene Kupfermenge praktisch von der Temperatur unabhängig. Ebenso übt in den angegebenen Grenzen die Stromdichte keinen störenden Einfluſs aus. Die Lsg. kann wiederholt benutzt werden. Die Stromdichte kann gegenüber den seither verwendeten Lsgg. auf das Zwei- bis Dreifache steigen, so daſs ein wesentlich kleineres Voltameter zur Verwendung gelangen kann. Strommeſsinstrumente können nach der Methode bis auf eine Fehlergrenze von nur 0,1 % kalibriert werden. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **12**. 49—56. Sheffield Scientific School. New-Haven.) ETZOLD.

H. N. Morse und **D. W. Horn**, *Die Darstellung von osmotischen Membranen durch Elektrolyse.* Trotz vielfacher Verss. ist es noch nicht gelungen, geeignete halbdurchlässige Membranen zur Bestimmung des osmotischen Druckes darzustellen. Trennt man eine Kupfersalzlsg. durch eine vollständig mit W. durchfeuchtete poröse Wand von einer Ferrocyankaliumlsg. und läſst einen elektrischen Strom durch die Fll. gehen, so treffen sich im inneren der porösen Wand Cu- und Ferrocyanione, scheiden sich an allen Berührungspunkten als Ferrocyankupfer ab und bilden schlieſslich eine zusammenhängende Membran, die auf jeder Seite durch das Material der Zelle unterstützt wird. Betreffs der Einzelheiten des Verfahrens muſs auf das Original verwiesen werden. Füllt man solche Zellen zu einem Drittel mit n. Zuckerlsg. und taucht sie so weit in W. ein, daſs die Fll. innen und auſsen gleich hoch stehen, so tritt sehr schnell W. ein, und nach 50—75 Stunden läuft die Fl. in der Zelle über. Vff. prüften dann die Widerstandsfähigkeit der Membran in verschiedenen Zellen und fanden, daſs dieselbe einem osmotischen Druck von mehr als 4,5 Atmosphären Widerstand zu leisten vermag. Bei diesem Drucke gaben die gewählten Verschlüsse der Zellen nach, während die Membran intakt blieb. Die Verss. der Vff. erstreckten sich bisher nur auf die Ermittelung der Widerstandsfähigkeit der Membranen, aber nicht auf die Bestimmung des osmotischen Druckes. (Amer. Chem. J. **26**. 80—86. 19/7.) ALEXANDER.

Erich Müller, *Zur Chlorknallgaskette.* AKUNOFF (Z. f. Elektrochemie 7. 354; C. **1901**. I. 83) hat aus dem Temperaturkoeffizienten der Chlorknallgaskette und der Wärmetönung gefolgert, daſs bei 1,37 Volt 3-n. Salzsäure in Chlor und Wasserstoff nicht, wie der Vf. annahm (Z. f. Elektrochemie **6**. 573. 581; C. **1900**. II. 153), unter Mitwirkung von W. in unterchlorige S. u. Wasserstoff gespalten wird. Bei richtiger Berechnung ergiebt sich aber gleich gute oder gleich schlechte Übereinstimmung für beide Prozesse, was auch natürlich ist, da Chlor und unterchlorige S. in wss. Salzsäure im Gleichgewicht stehen. Unberücksichtigt lieſs AKUNOFF die Knickpunkte bei höheren Spannungen in der Zersetzungskurve der Salzsäure. (Z. f. Elektrochemie **7**. 750—52. 4/7. Dresden. Elektrochem. Lab. der Techn. Hochsch.) BODLÄNDER.

Richard Lorenz, *Die Elektrolyse geschmolzener Salze.* Die elektromotorische Kraft des Chlorbleikette in geschmolzenem Chlorblei und der analogen Chlorzink- und Chlorsilberketten ergeben unter Berücksichtigung ihres Temperaturkoeffizienten mit der direkten Beobachtung übereinstimmende Werte der Bildungswärmen der Chloride. Der Temperaturkoeffizient der Chlorsilberkette steigt mit der Temperatur und ist erst oberhalb 700° angenähert konstant. — Wenn das FARADAY'sche Gesetz bei der Elektrolyse geschmolzener Chloride nicht erfüllt ist, liegt das an der durch die Metallnebel (Z. f. Elektrochemie **7**. 277; C. **1901**. I. 2) verursachten Depolarisation an der Anode. Die Depolarisation beträgt bei Chlorblei etwa 0,6 Volt. — Wenn mehrere Zersetzungspunkte bei der Elektrolyse geschmolzener Chloride beobachtet werden, liegt das oft daran, daſs sich das Chlor in der als Anode dienenden Kohle löst. Ist die Anode mit Chlor gesättigt, so erhält man nur einen Zersetzungspunkt. Es kann der letztere also scheinbar erniedrigt werden durch Ausbeuteverluste

an der Anode, infolge der Chlorabsorption, oder an der Kathode durch B. der Metallnebel. Die Auflösung der Metallnebel durch Chlor unter B. von Chlorid erfolgt von selbst, wird aber durch Kohleanoden katalytisch beschleunigt. Die Metallnebel sind nach optischer Unters. als wirkliche Lsgg. des Metalls im Chlorid, nicht als Suspensionen, aufzufassen. (Z. f. Elektrochemie **7**. 753—61. 4/7. Zürich.)

BODLÄNDER.

S. B. Christy, *Die elektromotorische Kraft der Metalle in Cyanidlösungen.* (Forts. zu S. 158.) Gegen die Dissociationstheorie erhebt der Vf. den Einwand, dafs sie zu wenig den Einflufs des Lösungsmittels berücksichtige. Im übrigen bedient sich der Vf. dieser Theorie um die Spannungen von Metallen gegen Lsgg. ihrer komplexen Salze in der üblichen Weise abzuleiten, Versuchsergebnisse werden in diesem Teil noch nicht mitgeteilt, wohl aber die bekannten Methoden der Messung von Einzelpotentialen. (Wird fortgesetzt.) (Elektrochem. Ztschr. **8**. 75—83. 1/7.) BODLÄNDER.

W. Jaeger u. St. Lindeck, *Untersuchungen über Normalelemente, insbesondere über das Weston'sche Kadmiumelement.* E. COHEN (Z. physik. Chem. **34**. 621; C. **1900**. II. 803) hatte behauptet, dafs das WESTON-Element nicht als Normalelement brauchbar sei, weil sowohl das Sulfat als auch das Amalgam Umwandlungen erleiden, und die Modifikationen auch aufserhalb des Temperaturgebietes, in welchem sie stabil sind, bestehen können. Eine grofse Anzahl Beobachtungen an Elementen, die in der Reichsanstalt zu verschiedenen Zeiten dargestellt und benutzt worden sind, führt die Vff. dazu, den Angaben von COHEN zu widersprechen (vgl. Z. physik. Ch. **35**. 98; C. **1900**. II. 933). Kadmiumelemente mit 13- oder 12%igem Amalgam zeigen, auch wenn sie länger als eine Woche auf 0° erhalten worden waren, bei gewöhnlicher Temperatur keine Änderung. Die Änderung, die Elemente mit 14,3%ig. Amalgam bei 0° erleiden, verschwindet schon bei +10°. Die Anwendung eines 13%ig. Amalgams ist schon früher von der Reichsanstalt empfohlen worden. Dafs bei diesem Amalgam die Abkühlung des Elements keinen Einflufs hat, beweist, dafs die Unregelmäfsigkeiten im Verhalten von Elementen mit 14,3%ig. Amalgam bei 0° nicht auf einer Umwandlung des Kadmiumsulfats, sondern auf einer solchen des Amalgams beruhen. Das WESTON'sche Element ist als Normalelement sehr brauchbar. Die früher aufgestellten Temperaturformeln für das CLARK-Element und das WESTON'sche Kadmiumelement mit 14,3%ig. Amalgam und gesättigter Lsg. sind vollkommen bestätigt worden. (Z. physik. Ch. **37**. 641—64. 12/6. Charlottenburg. Physik.-techn. Reichsanstalt.) BODLÄNDER.

Max Oker-Blom, *Eine elektrometrische Methode, sehr kleine Mengen von Elektrolyten, deren Ionen verschieden rasch wandern, nachzuweisen.* Es wurden Ketten des folgenden Typus gemessen: Hg | HgCl | 0,1—nKCl | 0,00001—nKCl | Zwischenlsg. | 0,1—nHCl | HgCl | Hg. Wenn die beiden Chlorkaliumlsgg. sich ohne Einschaltung der Zwischenlsg. berühren, ergiebt sich eine gewisse kleine Potentialdifferenz. Enthält die Zwischenlsg. Elektrolyte von verschiedener Wanderungsgeschwindigkeit ihrer Ionen, so treten elektromotorische Kräfte bis 0,1 Volt je nach der Konzentration der Zwischenlsg. auf. Die Ursache dieser grofsen Potentialdifferenzen ist darin zu suchen, dafs die Ionen der Zwischenlsg. in den ihr benachbarten Lsgg. verschiedene Reibungswiderstände und dadurch verschiedene Beweglichkeiten haben. Das zeigte sich auch deutlich, als die die Zwischenlsg. begrenzenden Lsgg. statt aus Chlorkalium aus Mannit bereitet wurden. Hier treten ebenfalls hohe Potentialdifferenzen auf. Die Erscheinungen stehen mit den Forderungen der NERNST'schen Theorie der Flüssigkeitskette im Einklang. Es läfst sich vielleicht auf diesem Verhalten eine Methode begründen, den Einflufs der Reibung auf die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen zu untersuchen. (Z. physik. Ch. **37**. 665—72. 12/7. Willmansstrand. Finnland.)

BODLÄNDER.

Max Frank, *Die Elektrolyse, ein endothermischer Prozeſs von der allergröſsten praktischen Bedeutung.* Der Vf. ist der Ansicht, daſs man mit Hilfe der Elektrolyse Arbeit aus Wärme so gewinnen kann, daſs man damit ein Perpetuum mobile zweiter Art treiben kann. Er hat viele Methoden ersonnen, dieses Ziel zu erreichen, berichtet aber noch über keinen praktischen Erfolg. (Elektrochem. Ztschr. 8. 86—91. 1/7.) Bodländer.

Theodore William Richards u. Ebenezer Henry Archibald, *Untersuchung über das Wachsen von Krystallen mittels Photomikrographie.* Das Wachsen von Krystallen ist schon mehrfach mikroskopisch untersucht worden. Link (Wiedemann's Ann. **46**. 258) beobachtete bei 600facher Vergröſserung im Moment der Entstehung der Krystalle kleine Kügelchen, die sich schnell vereinigten und Krystallform annahmen. Diese Beobachtung ist von mehreren Autoren bestätigt worden. Zu ihrer Erklärung wurde angenommen, daſs die Krystallisation mit der Ausscheidung einer anfangs flüssigen Phase beginnt, bestehend aus einer übersättigten Lsg. des krystallisierenden Körpers in sich selbst. Diese Erklärung trifft zweifellos zu, wenn sich Substanzen bei einer ihrem F. nahen Temperatur aus einer Lsg. ausscheiden, dagegen ist ein solches Verhalten bei hochschmelzenden Salzen, die sich aus ihren Lsgg. in reinem W. ausscheiden, sehr unwahrscheinlich. Eine Entscheidung läſst sich nur auf Grund experimenteller Daten treffen.

Da das menschliche Auge nicht im stande ist, die sehr schnell verlaufenden Vorgänge bei der Entstehung der Krystalle zu verfolgen, haben Vff. ein Verfahren ausgearbeitet, das auf der Anwendung der Momentphotographie basiert ist und es ermöglicht, das Wachsen eines Krystalles vom Augenblicke seiner Entstehung an zu verfolgen. Vff. geben zunächst eine genaue, durch Figg. erläuterte Beschreibung des von ihnen angewandten Apparates und ihrer Arbeitsmethode. $NaNO_3$, $BaCl_2$, $CuSO_4$, Ferroammoniumsulfat und KJ lieferten befriedigende Resultate. Eine gröſsere Anzahl typischer Bilder sind auf drei der Abhandlung beigefügten Tafeln reproduziert. Die Ergebnisse ihrer Unterss. werden von den Vff. folgendermaſsen zusammengefaſst:

Es gelang, zahlreiche Photomikrographien von Krystallen während ihrer Entstehung und ihres Wachstums aufzunehmen. Es wurde eine mehr als 4000-fache Vergröſserung erzielt und sowohl gewöhnliches, als auch polarisiertes Licht angewandt. Gegenstand der Unters. war nur die Krystallisation hochschmelzender Substanzen aus wss. Lsg. Der Durchmesser eines Krystalles wächst im Momente seiner Entstehung bedeutend schneller, als während der folgenden Periode. Nicht der Durchmesser selbst, sondern die 3. Potenz des Durchmessers wächst bei den gewählten Versuchsbedingungen proportional der Zeit. Das auſserordentlich schnelle Anfangswachstum des Durchmessers bewirkt, daſs die ersten Bilder nur eine geringe Schärfe zeigen, und ist die Ursache, daſs das menschliche Auge irre geführt wird. Auf der photographischen Platte läſst sich noch deutlich die krystallinische Struktur des zuerst auftretenden Bildes erkennen. Die B. von Kügelchen, entsprechend der Theorie, daſs der Entstehung der Krystalle immer eine Ausscheidung in flüssiger Form vorausgeht, konnte nicht beobachtet werden. (Amer. Chem. J. **26**. 61—74. 19/7. [Oktober 1898 bis Oktober 1900]. Cambridge. Mass.) Alexander.

F. G. Donnan, *Versuch einer Theorie der kolloidalen Auflösung.* (Z. physik. Ch. **37**. 735—43. — C. **1901**. II. 85.) Bodländer.

Max Oker-Blom, *Die Resorption einer Lösung durch eine andere.* Eine Ferrocyankupfermembran ist für Kupfersulfat undurchlässig, für Chlornatrium etwas durchlässig. Bringt man an die eine Seite verdünnte Kupfersulfatlsg., an die andere konz. Chlornatriumlsg., so sinkt zunächst der Druck auf der Kupfersulfatseite, weil W. von ihr zur konzentrierteren Chlornatriumlsg. übertritt. Allmählich wandert aber auch

Chlornatrium zur Kupferlsg., bis sich die Chlornatriumdrucke auf beiden Seiten ausgleichen. Dann besteht auf der Kupfersulfatseite ein Überdruck. (Z. physik. Ch. **37**. 744—50. 12/7. Willmansstrand. Finnland.) BODLÄNDER.

Robert Pauli, *Über die Entfernung der dissociierten Ionen.* Aus der Verdünnungswärme eines Elektrolyten berechnet der Vf. die Arbeit, die bei der Entfernung der Atome infolge der Dissociation geleistet oder gewonnen wird. Da sich in einzelnen Fällen ergiebt, daſs die Atome des Moleküls sich bei der elektrolytischen Dissociation näher rücken als vorher, so erblickt der Vf. auch hierin ein Argument gegen die Dissociationstheorie. (Elektrochem. Ztschr. **8**. 73—74. 1/7.) BODLÄNDER.

Hans Jahn, *Über die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen.* Gemeinsam mit mehreren Schülern hat der Vf. nach einer Modifikation der Methode von HITTORF die Überführungszahlen zahlreicher Elektrolyte bestimmt. Die von der Konzentration unabhängigen Grenzwerte der Überführungszahlen des Kations sind:

Verbindung	Überführungszahl des Kations	Beobachter	Verbindung	Überführungszahl des Kations	Beobachter
Salzsäure	0,826	**Bogdan**	Bariumchlorid	0,447	BUKSCHNEWSKI
Salpetersäure	0,830	**Bukschnewski**	Kadmiumchlorid	0,432	GOLDHABER
Kaliumchlorid	0,497	BOGDAN	Kadmiumchlorid	0,428	BUKSCHNEWSKI
Kaliumbromid	0,496	BOGDAN	Kadmiumbromid	0,432	GOLDHABER
Natriumchlorid	0,396	BOGDAN	Kadmiumbromid	0,428	BUKSCHNEWSKI
Natriumbromid	0,396	BOGDAN	Kadmiumjodid	0,443	BUKSCHNEWSKI
Natriumbromid	0,394	**Oppenheimer**	Silbernitrat	0,471	**Berliner**
Lithiumchlorid	0,330	**Goldhaber**	Kupfersulfat	0,375	**Metelka**

Bei den meisten Stoffen war die Überführungszahl bei den angewandten Konzentrationen von der Verdünnung unabhängig. Ausnahmen bildete Chlorlithium, dessen Überführungszahl bei gröſseren Konzentrationen als $^1/_{32}$ mit steigender Konzentration abnimmt. Eine Verkleinerung bei steigender Konzentration jenseits einer bestimmten Grenze erleiden auch die Überführungszahlen von Chlorbarium, Bromkadmium, Jodkadmium und Kupfersulfat. Beim *Kadmiumsulfat*, das von **Redlich** untersucht wurde, ergab sich zwischen 1- und $^1/_{50}$-molekularnormalen Konzentrationen keine Konstanz der Überführungszahl. Bromkalium hat in alkoholisch-wss. Lsg. dieselbe Überführungszahl wie in wss. Lsg. (Z. physik. Ch. **37**. 673—712. 12/7. Berlin.) BODLÄNDER.

B. D. Steele, *Die Messung von Ionengeschwindigkeiten in wässeriger Lösung und die Existenz komplexer Ionen.* Es wird ein kurzer Auszug aus den schon früher veröffentlichten Resultaten gegeben. (J. Chem. Soc. London **79**. 414; C. **1901**. I. 492. 990). Die Schwierigkeiten, die der Berechnung von Wanderungsgeschwindigkeiten zweiwertiger Ionen entgegen stehen, erklären sich wahrscheinlich durch die B. von komplexen Ionen in Lsgg. von Salzen zweiwertiger Ionen. (Proc. Royal Soc. London **68**. 358—60. 9/7. [6/6.*].) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

F. Mylius, *Tellursäure und Allotellursäure. Studien über die Löslichkeit der Salze* VII. (Vgl. FUNK, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3696; C. **1901**. I. 294). *Natriumtellurat*, $Na_2TeO_4 + 2H_2O$, doppelbrechende, sechsseitige Tafeln alkal. Rk., unterscheidet sich von den Dihydraten des Natriummolybdats und Natriumwolframats durch seine Schwerlöslichkeit; bei 18° ist es in ca. 130, bei 100° in ca. 50 Teilen W. l. Durch CO_2 wird es zers., ohne dafs jedoch mäfsig konz. Tellursäurelsg. durch NaOH direkt gefällt wird. Beim Sättigen von ca. 30%ig. Tellursäurelsgg. mit NaOH erhält man ein dem Tetrahydrat des Natriumchromats analoges, prismatisches *Salz* der Zus. $Na_2TeO_4 + 4H_2O$, bei 18° in ca. 70, bei 50° in ca. 40 Teilen W. l., das dem „metastabilen" Zustand entspricht und in Berührung mit W. bei Zimmertemperatur im Laufe mehrerer Wochen, bei 60° nach wenigen Stunden in das Dihydrat übergeht. Beim Übersättigen starker Tellursäurelsgg. mit konz. NaOH bildet sich, wie beim Chromat, ein vierbasisches *Salz*, $Na_4TeO_5 + 8H_2O$, haarfeine, verfilzte Nadeln, das mit A. gewaschen werden kann; sll. in W.; die Hydrolyse führt aber bald zum n. Salze, $Na_2TeO_4 + 2H_2O$, während freies Natron in der Lsg. bleibt. In gleicher Weise erhält man mit Lithiumhydrat das vierbasische, swl. *Salz*, Li_4TeO_5 + aq., das mit W. bis zu einem Gleichgewicht hydrolysierbar ist. Ein der von BERZELIUS beschriebenen Silberverb. Ag_6TeO_6 analoges Alkalisalz darzustellen, gelang nicht. Das n. *Kaliumtellurat* kennt man nur als Hydrat mit 4 oder 2 Mol. H_2O. — Die *Tellursäure* ist näher bekannt als $H_2TeO_4 + 6H_2O$, weifs, schnell l. als $H_2TeO_4 + 2H_2O$, weifs, schnell l., und als H_2TeO_4, weifs, langsam l. Die vom Vf. ermittelten Löslichkeitskurven der beiden Hydrate $H_2TeO_4 + 6H_2O$ u. $H_2TeO_4 + 2H_2O$ schneiden sich gegen +10°, und erwies sich das Dihydrat bis zu hohen Temperaturen beständig. — Neben den erwähnten weifsen Formen der Tellursäure giebt es noch anhydrische, die zum gelben Anhydrid TeO_3 führen. Überhaupt kann von einer endgültigen Identifizierung der Tellursäuren noch keine Rede sein, es existieren höchst mannigfaltige, noch nicht aufgeklärte Modifikationen, teils krystallisiert, teils amorph, teils wasserreich, teils wasserarm oder wasserfrei, teils schnell, teils langsam in W. l. Die Verb. H_2TeO_4, sowie die amorphen wasserhaltigen Modifikationen sind stark hygroskopisch. So nimmt das weifse Pulver der H_2TeO_4 bei mehrwöchigem Liegen an der Luft an Gewicht zu, wird knetbar, ohne jedoch zu zerfliefsen, um endlich in das krystallisierte Dihydrat überzugehen. Die amorphen Modifikationen der Tellursäure besitzen ein bereits von BERZELIUS beobachtetes Quellungsvermögen. Durch diese Eigenschaft, die sich auch bei ihren sauren Alkalisalzen zeigt, nähert sich die Tellursäure der Phosphorsäure oder Borsäure. — Stark übersättigte Tellursäurelsgg. besitzen in der Wärme nicht die Fähigkeit, Krystalle abzuscheiden, auch nach dem Abkühlen ist diese Fähigkeit beschränkt, weil in solchen Lsgg. die in der Wärme entstandene Modifikation, vom Vf. *Allotellursäure* genannt, erhalten bleibt. Man gewinnt diese Allotellursäure am leichtesten, wenn man das krystallisierte Dihydrat in starkwandigen, zugeschmolzenen, in einem Ölbad untergetauchten Reagensgläsern auf 140° erwärmt. Die geschmolzene M. stellt bei gewöhnlicher Temperatur eine nicht mehr fliefsende, jedoch klebrige farblose M. dar, die, in jedem Verhältnis mit W. mischbar, erst im Laufe mehrerer Monate sich in das krystallisierte Dihydrat zurückverwandelt. Vorübergehend entsteht die Allotellursäure anscheinend auch aus den anderen Modifikationen der Tellursäure. Die folgende Tabelle enthält charakteristische Unterschiede der Tellur- und Allotellursäure in 10%ig. Lsgg. gegenüber verschiedenen Reaktiven:

Reagens	Tellursäure	Allotellursäure
Geschmack	süfslich metallisch	sauer
Alkohol	weifse Fällung von H_6TeO_6	keine Fällung
Congorot	Rotfärbung	Blaufärbung
n.-Natronlauge. . .	keine Fällung	weifse Fällung, l. im Überschufs
Natriumcarbonat . .	" "	weifse Fällung, unl. im Überschufs
Natriumsilikat . . .	" "	weifse Fällung
n.-Kalilauge. . . .	ll. Fällung	swl. Fällung
Kaliumcarbonat . .	" "	" "
Ammoniak	" "	" "
Guanidincarbonat. .	keine Fällung	weifse Fällung
Eiweifslsg.	" "	" "
Natriumthiosulfat .	anfangs keine Fällung	Abscheidung von S, später brauner Nd.

Danach bildet die in A. l. Allotellursäure swl. Salze; die Eiweifsrk., die jedoch durch die Ggw. von Tellursäure beeinträchtigt wird, tritt noch bei einer Verdünnung der S. mit 5000 Teilen W. ein. Eine Lsg. der weit stärkeren Allotellursäure (0,089 g H_6TeO_6 in 1 ccm) zeigte sogleich nach ihrer Herst. bei 18° ein elektrisches Leitvermögen k = 0,004, das nach etwa 3 Tagen, nach völliger Umwandlung der S. in gewöhnliche Tellursäure, auf den konstanten Wert k = 0,000071 gesunken war. Nach kryoskopischen Bestimmungen kommt der Tellursäure das n., der Allotellursäure ein komplexes Molekül zu, und besteht die Wirkung des W. in einer Spaltung desselben in Einzelmoleküle, wobei wohl gleichzeitig eine Aufnahme von W. stattfindet. Vf. vertritt nun die Ansicht, dafs die eigentliche Tellursäure auch in der Lsg. chemisch gebundenes W. enthält, dafs sie die hydratische Form, etwa H_6TeO_6, besitzt, und dafs ihr die Allotellursäure $(H_2TeO_4)_n$ anhydrisch entgegentritt etwa wie die Metaphosphorsäure $(HPO_3)_n$ der Phosphorsäure H_3PO_4. Bei ihrem hygroskopischen Charakter kann allerdings die Allotellursäure auch innerhalb der Lsg. chemisch gebundenes W. enthalten. Sie verhält sich wie eine kolloidale Substanz, doch ist sie vielleicht bei höherer Temperatur krystallisationsfähig.

In einem Anhang macht Vf. auf die auch schon von Wöhler erwähnte Beobachtung aufmerksam, dafs, nach diesbezüglichen Verss. des Vf.'s schon bei Einnahme von ca. 1 mg Tellursäure durch die Lunge tagelang eine flüchtige Substanz von penetrantem Knoblauchgeruch ausgeschieden wird, während geringe in den Körper übergegangene Mengen von Tellur sich dem Experimentator selbst nicht durch diesen Geruch, wohl aber durch einen dauernden metallischen Geschmack verraten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2208—20. 20/7. [17/6.] Charlottenburg. Phys.-Techn. Reichsanstalt.) Roth.

E. Baur, *Über eine synthetische Bildung von Ammoniak.* Die freiwillige B. von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff findet statt, wenn platinierte Platinelektroden von den räumlich getrennten Gasen umgeben und durch Divers'sche Fl. ($NH_3 + NH_4 \cdot NO_3$) als Elektrolyt leitend verbunden sind. Die elektromotorische Kraft der Kette ist bei —10° 0,590 Volt. Der Zersetzungspunkt einer 25%igen wss. Ammoniaklsg. ergab sich zu 0,625 u. 0,629 Volt, die berechnete Spannung ist 0,627 Volt. Damit ist die Umkehrbarkeit des Vorganges bewiesen. — Die Verss., Ammoniak bei direkter Berührung der Gase und bei Ggw. von platiniertem Platin darzustellen, verliefen ergebnislos. Ebenso wenig erwiesen sich Chromnitrid und Wolframamidnitrid, welche bei dunkler Rotglut die Zers. beschleunigen, als wirksam. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2383—91. 20/7. München. Techn. Hochschule.) Böttger.

G. Bredig, *Ein kleiner Beitrag zur Ammoniumfrage in wässeriger Lösung.* Die Frage, ob der nicht dissociierte Teil des Ammoniaks in wss. Lsg. als NH_3 oder als $NH_4 \cdot OH$ vorhanden ist, ist noch nicht entschieden. Für Ammoniakderivate, insbesondere für Pyridin und Betain, konnte ein gewisser Aufschlufs hierüber dadurch erhalten werden, dafs ihre anomale elektrische Absorption in wss. Lsgg. untersucht wurde. Die von Drude ausgeführten Messungen ergaben eine weit gröfsere Absorption der Lsgg., als sich nach der Mischungsregel erwarten liefs. Das spricht dafür dafs beide in Lsgg. als Hydrate vorhanden sind, also das Pyridin als $C_5H_5NH \cdot OH$, da nur hydroxylhaltige Stoffe grofse anomale Absorption zeigen. (Z. f. Elektrochemie **7**. 767—68. 11/7. Leipzig.) Bodländer.

F. Ullmann u. A. Fornaro, *Über die Herstellung des Phosphoroxychlorids.* Die Derwin'sche Methode der Oxydation von *Phosphortrichlorid* zu *Phosphoroxychlorid* mittels *K-Chlorat* (C. r. d. l'Acad. des sciences **97**. 576) läfst sich wie folgt wesentlich verbessern: 16 g fein gepulvertes K-Chlorat, die sich in einem mit Kugelkühler verbundenen Rundkolben von ca. 100—150 ccm Inhalt befinden, werden mit 20 g Phosphoroxychlorid überschichtet; dann läfst man durch einen Tropftrichter 50 g Phosphortrichlorid zutropfen und destilliert nach beendigter Rk. Ausbeute 72,5 g $POCl_3$ vom Kp_{724}. 104,5—105,5°. — Bedingung zum Gelingen des Vers. ist, dafs der Apparat und die Reagenzien völlig trocken sind; anderenfalls bilden sich Chloroxyde, die mit PCl_3 unter explosionsartiger Heftigkeit reagieren. Sollte das $POCl_3$ infolge Beimengung von etwas PCl_3 nicht völlig scharf sieden, so wiederholt man die Dest. unter Zugabe geringer Mengen Chlorat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2172—73. 20/7. [13/6.] Univ.-Lab. Genf.) Stelzner.

William Henry Mc Lauchlan, *Über die Darstellung einiger Sulfoxyarseniate.* I. Ammoniumsulfoxyarseniate. Ein Ammoniumsulfoxyarseniat wurde zuerst von Mc Cay (Chem.-Ztg. **15**. 476) in der Lsg. nachgewiesen, welche bei der Einw. von Ammoniak auf Arsenpentasulfid entsteht; Weinland u. Rumpf (Z. anorg. Ch. **14**. 42) stellten das tertiäre Salz durch Erhitzen einer ammoniakalischen Lsg. von arseniger S. mit Schwefel unter Druck dar; Mc Cay (Chem.-Ztg. **20**. Nr. 75; C. **96**. II. 774) gewann das Na-Salz durch Verschmelzen von As_2O_3 mit S und Behandeln des Prod. mit Natronlauge. — In ähnlicher Weise erhielt der Vf. jetzt das *tertiäre* und auch das *sekundäre Ammoniummonosulfoxyarseniat.* Er verschmolz 20 g As_2O_3 mit 21 g S 10 Min., übergofs die gepulverte Masse mit Ammoniak, filtrierte nach 24 Stdn. und fällte mit A.; es fiel das tertiäre Salz $(NH_4)_3AsO_3S + 4H_2O$ als in der Kälte krystallinisch erstarrendes Öl aus, u. aus dem Filtrat schied sich auf weiteren Zusatz von A. das sekundäre Salz $(NH_4)_2HAsO_3S$ als krystallinischer Nd. ab. Beide Salze sind wenig beständig; unter Abgabe von NH_3 färben sie sich bald gelb und schliefslich orange. — Bei der Analyse wurde das Ammoniak durch fixes Alkali ausgetrieben und in titrierter S. aufgefangen; durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure wurde die S. zu Schwefelsäure oxydiert und mit $BaCl_2$ gefällt; im Filtrat vom $BaSO_4$ wurde das As nach Mc Cay, d. h. durch Sättigen der Fl. mit H_2S, Erhitzen unter Druck und Wägen als As_2S_5, bestimmt; nach Entfernen des überschüssigen Ba wurde das Na in das Sulfat umgewandelt und als solches gewogen.

II. Einwirkung von Alkalien auf Arsentrisulfid und Schwefel. Bei der Einw. von Hydroxyden der Alkalien oder alkal. Erdmetalle auf Arsenpentasulfid entstehen Sulfo- und Sulfoxyverbindungen; hierbei kann das As_2S_5 durch ein gleichwertiges Gemisch von As_2S_3 und S ersetzt werden (Mc Cay, Z. anorg. Ch. **25**. 461; C. **1901**. I. 246; Weinland u. Lehmann, Z. anorg. Ch. **26**. 322; C. **1901**. I. 813). Die Mengen der einzelnen Rk.-Prodd. sind von den Arbeitsbedingungen sehr abhängig; bei Anwendung von Baryt sind die Ausbeuten etwas geringer, als wenn man Natriumhydroxyd nimmt. Der Vf. glaubt, dafs die Gleichung:

$$7As_2S_5 \text{ (bezw. } As_2S_3 + S_2) + 42NaOH =$$
$$6Na_3AsS_4 + 5Na_3AsO_3S + 3Na_3AsO_2S_2 + 21H_2O$$

dem quantitativen Verlauf des Prozesses am besten Rechnung trägt; die B. gröſserer Mengen Trisulfoxysalz nimmt er, im Gegensatz zu WEINLAND u. LEHMANN, nicht an. — 4,92 g As_2S_3 und 1,28 g S wurden mit A. verrieben, mit 7 g NaOH in 100 ccm W. vermischt, 20 Min. gekocht, filtriert und das Filtrat nach dem Erkalten mit Strontiumchlorid gefällt; hierbei fiel das Salz $NaSrAsO_3$ + $8,5H_2O$ in unreiner Form aus. Es wurde mit Soda zerlegt; das $SrCO_3$ abfiltriert und das Filtrat mit A. gefällt; erhalten 4,9 g *Natriummonosulfoxyarseniat*, $Na_3AsO_3S + 12H_2O$. — Das Filtrat vom Na-Sr-Sulfoxyarseniat enthielt das Disulfoxy-, sowie Sulfosalze und vielleicht auch etwas Trisulfoxysalz. $BaCl_2$ fällt aus demselben das Salz $Ba_3(AsO_2S_2)_2$ + $7H_2O$ in seidenglänzenden Krystallen. Durch Umsetzung mit Soda und Fällen des Filtrats vom $BaCO_3$ mit A. lieferte letzteres 3,4 g *Natriumdisulfoxyarseniat*, $Na_3AsO_2S_2 + 11H_2O$, in glänzenden, perlenartigen Krystallen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2166—72. 20/7. [9/5.] Princeton.) STELZNER.

de Forcrand, *Thermochemische Untersuchung der festen Kalihydrate.* Die thermochemischen Unterss. des Vf.'s haben ergeben, daſs auſser den Verbb. KOH und $KOH \cdot 2H_2O$ noch zwei weitere Hydrate, und zwar $KOH \cdot 0,5H_2O$ und $KOH \cdot H_2O$ existieren. Die Fixierung von 0,5 H_2O (fl.) auf KOH (fest) entw. +6,30 Cal. = +12,60 Cal. pro Mol. H_2O, die des zweiten Halbmoleküls H_2O = $KOH \cdot H_2O$ +3,15 Cal. = +6,30 Cal. pro Mol. H_2O, u. die eines weiteren ganzen Mol. H_2O = $KOH \cdot 2H_2O$ +3,04 Cal. Die 3 Werte 12,60, 6,30 und 3,04 stehen also genau im Verhältnis von 4 : 2 : 1. Diese Thatsachen erklären zur Genüge, weshalb ein Ätzkali, welches zur Absorption von W. dienen soll, möglichst der Verb. KOH entsprechen muſs. Diejenigen Handelssorten von Ätzkali, welche sich in ihrer Zus. der Verb. $KOH \cdot H_2O$ nähern, sind sehr unzureichende Trockenmittel. — Es hat den Anschein, als ob die ersten Anteile W., welche vom KOH absorbiert werden, (bis zu 0,25 H_2O), etwas weniger Wärme entwickeln, als die nächsten (von 0,25—0,5 H_2O). Vf. wird auf diesen Punkt beim NaOH, welches dieses Verhalten ebenfalls zeigt, zurückkommen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 157—59. [15/7.*].) DÜSTERBEHN.

Ad. Jouve, *Über einen krystallinischen Kalk.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 710—11. 20/7. — C. **1901**. I. 1306.) DÜSTERBEHN.

Theodore William Richards und **Frank Roy Froprie**, *Die Löslichkeit des Manganosulfats.* Vff. haben schon vor der Veröffentlichung der Unterss. COTTRELL's (The Journ. of Physical Chem. **4**. 637; C. **1901**. I. 87) die Löslichkeit des Manganosulfats bestimmt u. sind dabei zu Resultaten gelangt, die mit denen des genannten Autors übereinstimmen. Die abweichenden Resultate LINEBARGER's (Amer. Chem. J. **15**. 225) sind durch den Wassergehalt des nur bei 180° getrockneten Salzes bedingt. Auch nach halbstündigem Erhitzen auf 350° im Luftbade enthält Manganosulfat noch Spuren von W. Durch vorsichtiges Erhitzen des Salzes mit offener Flamme auf ca. 450° wird alles W. innerhalb 5 Minuten ausgetrieben, ohne daſs eine Zers. des Salzes erfolgt. Die Löslichkeit von $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ bei 25° beträgt 64,99 $MnSO_4$ auf 100 W. bei 6—8-stündiger Sättigungsdauer, 65,19 bei 48—72-stündiger Sättigungsdauer. (Amer. Chem. J. **26**. 75—80. 19/7. [13/3.*] Cambridge Mass.) ALEXANDER.

A. Meusser, *Über Kobalt- und Nickeljodat. Studien über die Löslichkeit der Salze.* VIII. I. Kobaltjodat. Dieses Salz tritt, entgegen früheren Angaben anderer Forscher, auſser in einer wasserfreien Form, nur als Di- und Tetrahydrat auf. Das *Tetrahydrat*, $Co(JO_3)_2 + 4H_2O$, krystallisiert aus a. einer Lsg. von frisch

gefälltem Kobaltcarbonat in Jodsäurelsg. b. einer Mischung wss. Lsgg. von Natriumjodat und Kobaltnitrat und c. ca. 5%ig. Lsgg. von Jodsäure und Kobaltnitrat, im Äquivalentverhältnis gemischt, bei 0 bis 20°. Krusten, bestehend aus sechsseitigen Tafeln, die auf den Flächen Längsstriche tragen. Die roten Krystalle des Tetrahydrats gehen bei mehrwöchigem Stehen bei ca. 18°, resp. bei tagelangem Digerieren mit W. bei 30° oder weit schneller nach DITTE (Ann. Chim. Phys. [6] **21**. 145) bei 70°, in die mattlila gefärbten Krystalle des *Dihydrats*, $Co(JO_3)_2 + 2H_2O$, über das wahrscheinlich in unreiner Form bereits RAMMELSBERG (POGG. Annalen **44**. 562) vorgelegen hat. Zu seiner Darst. löst man Kobaltnitrat und jodsaures Alkali, resp. Jodsäure im Verhältnis ihrer Äquivalentgewichte in der zehnfachen Menge W. u. läfst bei 30° krystallisieren. Das blauviolette, *wasserfreie Salz*, $Co(JO_3)_2$, entsteht a. nach den Angaben von DITTE (l. c.), b. bei zwei bis drei Stunden langem Erhitzen von Kobaltnitrat und jodsaurem Alkali im Einschlufsrohr auf 120° und c. bei gewöhnlicher Temperatur beim Zusammenbringen höchst konz. Lsgg. von Kobaltnitrat und Jodsäure. Mikroskopisch feine Nädelchen, die beim Erhitzen im Röhrchen sich dunkelblau färben, beim Erkalten wieder heller werden und sich schon etwas unter 200° unter Abgabe von Jod und Sauerstoff zers. Auch aus den Hydraten entsteht das wasserfreie Salz bei längerem Erhitzen auf 165°, sowie speziell aus dem Tetrahydrat, wenn man es unzerrieben bei Ggw. von etwa 40%ig. HNO_3 erhitzt.

II. Nickeljodat. Auch dieses Salz existiert nach Vf. einmal wasserfrei, ferner nur in Form von zwei Dihydraten und als Tetrahydrat. Das *Tetrahydrat*, $Ni(JO_3)_2 + 4H_2O$, krystallisiert aus verd. Lsgg. äquivalenter Mengen von Nickelnitrat und Natriumjodat, resp. Jodsäure bei 0—10°. Grünes Salz, dessen Einzelkrystalle als Prismen mit sechsseitigen Flächen und abgestumpften Ecken und Kanten auftreten, ähnlich dem entsprechenden Kobaltsalz. Schon unter 100° verliert es langsam neben Wasser Jod und O. — Das *α-Dihydrat*, $Ni(JO_3)_2 + 2H_2O$, krystallisiert aus einer Mischung von Nickelnitrat und Jodsäurelsg. bei 25—30°. Grüne, in Krusten an den Gefäfswänden sitzende Krystalle. Zuerst scheidet sich ein sehr labiles Hydrat ab, eine blumenkohlartige, sehr voluminöse M., die aber nach einigen Tagen völlig in eine Modifikation von strahlig krystallinischer Struktur übergeht. Beim längeren Stehen oder Digerieren mit W. von 50° bildet sich aus diesem Dihydrat ein durch seine Löslichkeit sich scharf unterscheidendes isomeres *β-Dihydrat*, $Ni(JO_3)_2 + 2H_2O$, das auch direkt entsteht, wenn man die Lsgg. der Ausgangsmaterialien bei 50—70° zusammen giebt. Kurze Prismen mit glänzenden Flächen, ähnlich dem Tetrahydrat. Das *wasserfreie Nickeljodat*, $Ni(JO_3)_2$, entsteht am leichtesten durch Erhitzen von Nickelnitrat u. Jodsäure in 10 Tln. 40% HNO_3 im Wasserbade, wobei man zweckmäfsig mit einem Glasstabe umrührt. Mikroskopisch kleine Nadeln, im durchfallenden Licht farblos, als Pulver gelb gefärbt, die auch bei monatelanger Berührung mit W. sich nicht hydratisieren. Etwas gröfsere, in Krusten zusammenhängende Krystalle entstehen beim Erhitzen von Nickelnitrat und Jodsäurelsg. im Einschlufsrohr bei 120°.

III. Löslichkeit von Kobalt- und Nickeljodat in W. Beide Salze sind in allen ihren Modifikationen als swl. zu bezeichnen. Die Lsgg. zeigen die Färbung der Hydrate; sie enthalten die Salze also wahrscheinlich im hydratischen Zustande. Der wasserreicheren Salzform kommt bei wachsender Temperatur auch die gröfsere Löslichkeit zu, doch sind die Tetrahydrate die labilsten Salzformen. Die Anhydride beider Salze setzen sich mit ihrer Lsg. sehr langsam ins Gleichgewicht, zumal bei niedriger Temperatur. Die einander entsprechenden Modifikationen beider Salze haben annähernd parallele Löslichkeitskurven. Die Kurven der Hydrate schneiden sich gegenseitig nicht, werden aber von der Kurve des Anhydrids geschnitten. Bis 63° ist von den Kobaltjodaten das Dihydrat, $Co(JO_3)_2 + 2H_2O$, das stabilste Salz, während von den Nickeljodaten bis 75° das β-Dihydrat, $Ni(JO_3)_2 + 2H_2O$, ober-

halb 75° das wasserfreie Salz $Ni(JO_3)_2$ sich als die stabilsten Formen erwiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2432—42. 20/7. [26/6.] Charlottenburg. Physik.-techn. Reichsanstalt.) ROTH.

Herrmann Itzig, *Über den Einfluſs von Molybdänsäure und Molybdaten auf die spezifische Drehung von Malaten.* Zur näheren Aufklärung der eigentümlichen Beeinflussung des optischen Verhaltens der Äpfelsäure hat der Vf. speziell den Einfluſs der Molybdänsäure näher studiert. Er gelangte dabei zu drei Reihen von Salzen: I. *Molybdänbimalaten* von der Formel $MoO_2[OOO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot COOR]_2$, durch Sättigen von Lsgg. saurer Malate mit Molybdänsäure; dieselben drehen links. — II. *Molybdänmalate*, rechtsdrehend, von der Formel $COOR\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot COO\cdot MoO_2\cdot OR$, durch Lösen von 1 Mol. S. in 1 Mol. Salz in der Hitze. — III. *Dimolybdänmalate*, sehr stark rechtsdrehend, von der Formel $COO\cdot MoO_2OR\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot COOMoO_2\cdot OR$, durch Sättigen von neutralen Malaten mit Molybdänsäure. Es bestehen hier ganz entsprechende Verhältnisse, wie sie ROSENHEIM und ITZIG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 701; C. **1900**. I. 802) für die Beeinflussung der Drehung der Tartrate durch Molybdänsäure nachgewiesen haben. Die nachfolgenden Ergebnisse, die den Einfluſs veranschaulichen, stimmen mit den Angaben von GERNEZ ziemlich gut überein. $[\alpha]_D^{17}$ ist für $[(NH_4)_2O\cdot H_2O\cdot C_4H_4O_4]_2\cdot MoO_3$ —87,2°, für $Na_2O\cdot MoO_3\cdot C_4H_4O_4$ +136° und für $Na_2O\cdot 2MoO_3\cdot C_4H_4O_4$ +743°. Durch diese Befunde findet die Veränderung der Drehung der Äpfelsäure bei Zusatz von Molybdaten, die zunächst in einer Steigerung der Linksdrehung u. schlieſslich in einer sehr ausgeprägten Rechtsdrehung besteht, ihre Erklärung.

Die Verss. über den Einfluſs von l. Molybdänsäure auf Äpfelsäure, l. Molybdänsäure auf Ammoniumbimalatlsg. und von l. Molybdänsäure auf neutrales Natriummalat haben ergeben, daſs Linksdrehung auftritt, wenn etwa 2 Mol. Äpfelsäure auf 1 Mol. Molybdänsäure kommen, während mit Veränderung des Verhältnisses zu gunsten der Molybdänsäure Rechtsdrehung auftritt. Bei Salzen ist die Veränderung erheblicher.

Der Einfluſs von neutralem Natriummolybdat auf Ammoniumbimalatlsg. ist schwächer als der der Molybdänsäure, dagegen wirkt Natriumparamolybdat sehr stark. Eine Erscheinung, für die der Vf. noch keine ausreichende Erklärung zu geben weiſs, ist, daſs die Linksdrehung von Natriummalatlsg. durch Natriummolybdat bis zu 2 Mol. vermindert wird, um bei gröſseren Zusätzen von 3—7 Mol. ziemlich starke Rechtsdrehung zu geben. Natriumparamolybdat wirkt auf Natriummalat stärker. Der Vf. beabsichtigt eine Unters. der Urantartrate u. -malate. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2391—2401. 20/7. Münster i. W. Chem. Inst. d. Akad.) BÖTTGER.

Organische Chemie.

Ch. Moureu und **R. Delange**, *Über eine neue Methode der Synthese von Acetylenaldehyden.* (Vgl. S. 25.) Läſst man bei 0° überschüssigen Ameisensäureester (etwa 2 Mol.) auf die äth. Suspension der Na-Verb. eines Acetylenkohlenwasserstoffs $R\cdot C\,\vdots\,CNa$ (1 Mol.) einwirken und zers. darauf die Reaktionsm. mit Eisw., so erhält man in einer Ausbeute von 15—18 % den betreffenden Acetylenaldehyd $R\cdot C\,\vdots\,C\cdot CHO$. Aus Önanthyliden $C_5H_{11}\cdot C\,\vdots\,CH$ entstand auf diese Weise der *Amylpropiolaldehyd* $C_5H_{11}\cdot C\,\vdots\,C\cdot CHO$, farblose, stechend und schwach nach Önanthol riechende Fl., Kp_{30}. 89°, Kp. 185—187°, D°. 0,89, und aus Phenylacetylen, $C_6H_5\cdot C\,\vdots\,CH$, *Phenylpropiolaldehyd*, $C_6H_5\cdot C\,\vdots\,C\cdot CHO$, Fl. von stechendem, schwach aromatischem Geruch, D°. 1,0791, Kp_{28}. 127—128°, zers. sich unter CO-Entw. bei der Dest. unter n. Druck (vgl. CLAISEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1021; C. **98**. I. 1226). Die beiden Al-

dehyde werden durch das BÉHAL'sche Reagens (alkoh. Silbernitratlsg.) nicht gefällt, woraus sich ergiebt, daſs das H-Atom des KW-stoffes $R\cdot C \vdots CH$ durch die CHO-Gruppe ersetzt ist.

Bei der oben erwähnten Rk. bildet sich zunächst eine in Ä. l. komplexe Na-Verb. $R\cdot C \vdots CH(ONa)(OC_2H_5)$, die sich mit W. zum Teil zu dem Aldehyd zers.:

$$R\cdot C \vdots CH(ONa)(OC_2H_5) + H_2O = R\cdot C \vdots C\cdot CHO + NaOH + C_2H_6O,$$

zum Teil den KW-stoff regeneriert:

$$R\cdot C \vdots CH(ONa)(OC_2H_5) + H_2O = R\cdot C \vdots CH + HCOONa + C_2H_6O.$$

Die Acetylenaldehyde werden durch sd. Alkalilauge zers., wobei sie einerseits den KW-stoff regenerieren und andererseits Ameisensäure bilden:

$$R\cdot C \vdots C\cdot CHO + KOH = R\cdot C \vdots CH + HCOOK.$$

Beim Amylpropiolaldehyd wurde auſserdem eine gewisse Menge Methylamylketon $C_5H_{11}\cdot CO\cdot CH_3$, und selbst eine Spur Capronsäure, $C_5H_{11}COOH$, unter den Reaktionsprodd. aufgefunden, was sich durch die Annahme einer intermediären B. des β-Ketonaldehyds, $C_5H_{11}\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHO$, erklären läſst, welch letzterer durch das Alkali in zweierlei Weise zerlegt werden kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 105—7. [8/7.*].) DÜSTERBEHN.

A. Michaelis und **K. v. Arend**, *Über die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Amidocrotonsäureester.* Amidocrotonsäureester reagiert mit überschüssigem $POCl_3$ unter B. von *Chloräthoxylutidin*, $C_9H_{12}ONCl$, wasserhelle, schwach nach Pfeffer riechende Fl., Kp_{12}. 132°, Kp. 257—260° unter geringer Zers., ll. in allen organischen Lösungsmitteln, wl. in W., D^{17}. 1,155, n_D^{17}. = 1,5098. B. kann nach der Gleichung:

$$2C_6H_{11}NO_2 + POCl_3 = C_9H_{12}ONCl + C_2H_5Cl + CO + NH_4Cl + PO_3H$$

erfolgen, Ausbeute 42% der Theorie. HCl-Salz, $C_9H_{12}ONCl\cdot HCl$, weiſse, krystallinische M., sll. in W. u. in A., unl. in Ä., F. ca. 134°. Hg-Doppelsalz, $C_9H_{12}ONCl\cdot HCl\cdot HgCl_2$, weiſse, dicke Krystalle, F. 112—113°. Pt-Doppelsalz, $(C_9H_{12}ONCl\cdot HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$, rote Krystalle, ll. in h. W. oder A., F. 196—198°. Au-Doppelsalz fällt ölig aus und erstarrt erst nach einiger Zeit.

Behufs Feststellung der Konstitution wurde die Base mit Zinkstaub destilliert, dabei entsteht *2,6-Lutidin*. Au-Doppelsalz, wl. in k. W., ll. in h., HCl-haltigem W. Lufttrocken zeigt es F. 79—81°, bei 80° getrocknet F. 122—123°. Beim Erhitzen der Base mit konz. HCl entsteht C_2H_5Cl und ein phenolartiger Körper, beim Erhitzen mit KOH eine Verb. $C_9H_{12}NO_2K$. Die Base ist also ein Chloräthoxyderivat des 2,6-Lutidins, etwa von der Formel

$$\begin{array}{c} CH\cdot CCl\cdot C\cdot OC_2H_5 \\ | \qquad\qquad | \\ H_3C\cdot C — N — C\cdot CH_3 \end{array}$$

. Chloräthoxylutidin liefert gut krystallisierende Derivate, die näher untersucht werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2283—87. 20/7. [1/7.] Rostock. Chem. Inst. der Univ.) HESSE.

O. Doebner u. **A. Wolff**, *Zur Kenntnis der Sorbinsäure.* Die S. $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot COOH$, welche aus Crotonaldehyd u. Malonsäure in Ggw. von Pyridin synthetisch darstellbar ist (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2140; C. **1900**. II. 426) läſst sich nach A. W. v. HOFMANN (LIEBIG's Ann. **110**. 137) mittels A. und HCl verestern; reichlicher erhält man den *Äthylester*, $C_5H_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, jedoch durch Eintragen von Sorbinsäurechlorid in eisgekühlten A.; aromatisch riechendes Öl; Kp. 195,5°. — *Methylester*, $C_7H_{10}O_2$. Anisartig riechende Fl., die in der Kältemischung zu fettartig glänzenden Blättchen vom F. 5° erstarrt; Kp_{30}. 70°; Kp_{760}. 174°. — *Sorbylchlorid*, $C_5H_7\cdot CO\cdot Cl$, durch Verreiben der S. mit PCl_5 gewonnen; stechend riechende Fl.; Kp_{15}. 78°; wird von W. sofort zers. — *Sorbamid*, $C_5H_7\cdot CO\cdot NH_2$, aus dem Chlorid

und konz. wss. Ammoniak; Nadeln aus W., derbere Krystalle aus A.; F. 168°. — *Sorbanilid*, $C_5H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, bildet sich beim Eintragen des Chlorids in Anilin; glänzende Schuppen aus verd. A.; F. 153°. — *Sorbonitril*, $C_5H_7 \cdot CN$, durch Erhitzen des Amids mit P_2O_5 auf 150° bereitet; nach Zimmtöl riechendes Öl; Kp_{30}. 72°. — Aus Sorbylchlorid und Zinkäthyl in einer CO_2-Atmosphäre entsteht ein dunkelrotes, sirupöses Prod., das bei der Zerlegung mit W. *Sorbinsäureäthylketon*, $C_5H_7 \cdot CO \cdot C_2H_5$, ergiebt; aromatisch riechendes Öl; Kp_{30}. 90—95°; etwas l. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2221—23. 20/7. [19/12. 1900.] Chem. Inst. d. Univ. Halle.) Stelzner.

Chavanne, *Über die Brenzschleimsäure und Isobrenzschleimsäure.* Isobrenzschleimsäure, F. 91° (Brenzschleimsäure 133°), zl. in Ä., ll. in A., Aceton, Chlf., 100 Teilen W. von 0° l. 4,5 g (2,7 g Brenzschleimsäure), l. ohne Färbung in konz. $SS.$, bräunt sich dagegen selbst mit verd. Alkalien. — Die Salze geben sämtlich mit $FeCl_3$ die charakteristische grüne Färbung der S. Aus der S. und dem Metallhydrat in alkoh. Lsg. wurden dargestellt: $C_5H_3O_3Na$, glänzende, in W. sll. Blättchen; die wss. Lsg. reagiert alkal. und zers. sich bald. — $C_5H_3O_3K$, glänzende, außerordentlich zerfließliche, in A. l. Blättchen, deren wss. Lsg. sich ebenfalls zers. — $C_5H_3O_3NH_4$, l. in A., zers. sich im Vakuum rasch unter NH_3-Verlust. — Aus der S. und dem Metallhydrat in wss. Lsg. wurden dargestellt: $(C_5H_3O_3)_2Ba \cdot 5H_2O$, Krystallpulver, wl. in W., verliert bei 110° 4 Mol. W., das 5. Mol. dagegen nicht ohne Zers. — $(C_5H_3O_3)_2Ca \cdot 3H_2O$, Krystallpulver, wl. in W. (Das brenzschleimsaure Ba- u. Ca-Salz ist wasserfrei.) — Durch doppelte Umsetzung wurden dargestellt: $(C_5H_3O_3)_2Pb$, (das Salz der Brenzschleimsäure krystallisiert mit 1 Mol. W.), das Mg-, Zn-, Cd-Salz (weiße, krystallinische Ndd.), das Mn-Salz (rosa), Merkurosalz (gelb), Merkurisalz (weiß). Aus dem Alkalisalz der S. und $CuSO_4$ entsteht ein rotes, krystallinisches Cuprosalz (die Brenzschleimsäure bildet das Cuprisalz, $(C_5H_3O_3)_2Cu \cdot 3H_2O$. Das Ag-Salz ist ein weißer, in NH_3 l. Nd., der sich in wenigen Sekunden schwärzt. (Das Salz der Brenzschleimsäure ist beständig.)

Die Isobrenzschleimsäure läßt sich auf dem gewöhnlichen Wege durch A. allein oder A. und HCl-Gas nicht esterifizieren, die Brenzschleimsäure dagegen leicht. Auf diese Weise läßt sich die *Trennung der beiden SS.* bequem bewerkstelligen. — Die Isobrenzschleimsäure ist ein bedeutend energischeres Reduktionsmittel, als die Brenzschleimsäure. Erstere reduziert in der Kälte Kupfer- und Silbersalze in saurer und alkal. Lsg., ebenso das Ag_2O. Phenylhydrazin liefert eine *Verb.* $C_{11}H_{10}O_2N_2$, wahrscheinlich ein Hydrazon, weiße Nadeln, F. 77°, swl. in W. und Ä., sll. in A. und Aceton, giebt mit $FeCl_3$, in konz. H_2SO_4 gel., die rotviolette Färbung der Hydrazide nicht. Die Brenzschleimsäure liefert dagegen ein Phenylhydrazinsalz vom F. 117°. Auf das Schiff'sche Reagens wirkt die Isobrenzschleimsäure nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 167—69. [15/7.*].) Düsterbehn.

L. Bouveault u. **A. Bongert**, *Über das Nitrierungsprodukt des Acetessigesters* (vgl. S. 274). Die von Scholl (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 870; C. **1901**. I. 1145) bei der Einw. von Bromessigester auf Silbernitrit gewonnene Verb. $C_8H_{10}O_6N_2$ ist mit dem von den Vff. bei der Nitrierung des Acetessigesters erhaltenen Prod. gleicher Zus. nicht identisch, wie ein Vergleich der Derivate beider Verbb. ergiebt. — Die Verb. der Vff., der *Bisanhydronitroessigester*, $C_8H_{10}O_6N_2$, bildet mit den monosubstituierten Aminen unkrystallisierbare, mit den disubstituierten Aminen dagegen wohlcharakterisierte krystallinische Verbb. Beim Einleiten von Dimethylamin in eine äth. Lsg. des Bisanhydronitroessigesters, $C_8H_{10}O_6N_2$, schieden sich rote Krystalle eines Dimethylaminsalzes, $C_7H_{14}O_3N_4 = C_2HO_2N_2 \cdot CON(CH_3)_2 \cdot NH(CH_3)_2$, F. 129°, ab, aus dem verd. HCl die *Säure* $C_5H_7O_3N_3 = C_2HO_2N_2 \cdot CON(CH_3)_2$, F. 182° unter Zers., wl. in Chlf., swl. in W., in Freiheit setzt. In der Mutterlauge fand sich Äthylalkohol und Dimethylurethan, $(CH_3)_2N \cdot CO \cdot OC_2H_5$:

$$C_2O_2N_2(CO_2C_2H_5)_2 + 3NH(CH_3)_2 =$$
$$C_2H_6O + (CH_3)_2N\cdot CO\cdot OC_2H_5 + C_2HO_2N_2\cdot CON(CH_3)_2\cdot NH(CH_3)_2.$$

Diäthylamin lieferte das entsprechende Diäthylaminsalz, $C_{11}H_{22}O_3N_4 = C_2HO_2N_2\cdot CON(C_2H_5)_2\cdot NH(C_2H_5)_2$, kleine, orangefarbene Blättchen, F. 112°, ll. in W. und A., wl. in Ä.; die dazu gehörige *Säure*, $C_7H_{11}O_3N_3 = C_2HO_2N_2\cdot CON(C_2H_5)_2$, prächtige, rote Krystalle, F. 143° unter Zers., ist zl. in W. und geht aus wss. Lsg. beim Ausschütteln in den Ä. über. Das dazu gehörige Urethan wurde nicht isoliert. Bei der Einw. des Piperidins entstand A., *Piperylurethan*, farblose, in W. unl. Fl., Kp_{20}. 103°, und das Piperidinsalz, $C_2HO_2N_2\cdot CONC_5H_{10}\cdot NHC_5H_{10}$, orangefarbene Krystalle, F. 148° unter Zers., der entsprechenden *Säure*, $C_2HO_2N_2\cdot CONC_5H_{10}$, orangerote, in Ä. l. Krystalle vom F. 162° unter Zers. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 103—5. [8/7.*].)

Düsterbehn.

A. Bongert, *Neue Spaltungen des C-Butyrylacetylessigsäuremethylesters.* Eine verd. Hydrazinacetatlsg. bildet mit C-Butyrylacetylessigsäuremethylester, $CH_3\cdot CO\cdot CH(CO\cdot C_3H_7)\cdot COOCH_3$, Propylmethylpyrazolcarbonsäuremethylester (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 973; C. **1901**. I. 1154), eine 50%ig. wss. Hydrazinhydratlsg. wirkt dagegen auf die äth. Lsg. des erwähnten Esters in der Weise ein, daſs dieser zunächst in *Acetylhydrazid* und *Butyrylessigsäuremethylester* gespalten wird, welch letzterer sich darauf im Sinne folgender Gleichung mit einem weiteren Mol. Hydrazin zu *Propylpyrazolon*, schm. und sublimiert bei 196°, kondensiert:

$$CH_3\cdot CO\cdot CH(CO\cdot C_3H_7)\cdot COOCH_3 + 2NH_2\cdot NH_2 =$$
$$\begin{array}{l} \quad N\cdot NH\cdot CO \\ C_3H_7\cdot \overset{\|}{C}\text{——}\overset{|}{C}H_2 \end{array} + CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2 + CH_4O + H_2O.$$

Jodmethyl reagiert mit der Na-Verb. des C-Butyrylacetylessigsäuremethylesters, kleine, weiſse Krystalle, F. 142°, nicht zerflieſslich und in k. W. ohne Zers. l., in trocknem Zustande oder in Ggw. von Ä. nicht, wohl aber mit einem Gemisch von Butyrylacetylessigsäuremethylester und Na-Methylat unter B. von *Methylbutyrylessigsäuremethylester*, $C_8H_{14}O_3$, farblose, angenehm riechende Fl., Kp_{18}. 86°, anstatt des erwarteten Methylbutyrylacetylessigsäuremethylesters:

$$CH_3\cdot CO\cdot CNa(CO\cdot C_3H_7)\cdot COOCH_3 + CH_3J + CH_4O =$$
$$CH_3\cdot CH(CO\cdot C_3H_7)\cdot COOCH_3 + CH_3\cdot COOCH_3.$$

Der Methylbutyrylessigsäuremethylester verbindet sich mit Phenylhydrazin zu *Phenylpropylmethylpyrazolon* (I.), weiſse Krystalle aus Ä., F. 78°, Kp_{14}. 200°, mit Hydrazinhydrat zu *Propylmethylpyrazolon* (II.), weiſse Nadeln, F. 189°. Der

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} \quad N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \\ C_3H_7\cdot \overset{\|}{C}\text{————}\overset{|}{C}H\cdot CH_3 \end{array} \qquad \text{II.}\quad \begin{array}{l} \quad N\cdot NH\cdot CO \\ C_3H_7\cdot \overset{\|}{C}\text{——}\overset{|}{C}H\cdot CH_3 \end{array}$$

C-Butyrylacetylessigsäuremethylester spaltet sich, wenn man ihn mit der $2^1/_2$-fachen Gewichtsmenge konz. H_2SO_4 14 Tage in der Kälte stehen läſst, in Buttersäure und Acetessigsäuremethylester. Es findet sich unter den Reaktionsprodd. auſserdem die *Isodehydracetsäure*, das Kondensationsprod. des Acetessigesters. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 165—67. [15/7.*].)

Düsterbehn.

O. Emmerling, *Synthetische Wirkung der Hefenmaltase (Entgegnung an Hrn. Croft Hill).* Bei der Einw. der Hefenmaltase auf Glucose entsteht ein Disaccharid, welches nach Croft Hill (J. Chem. Soc. London **73**. 634; C. **98**. II. 632) *Maltose*, nach Emmerling (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 600; C. **1901**. I. 905) dagegen *Isomaltose* ist. — Auf die Kritik seiner Arbeit durch Croft Hill (S. 32) erwidert der Vf. folgendes. Croft Hill und auch er haben das fragliche Disaccharid nicht als solches isoliert, sondern nur durch die Eigenschaften und die Analyse des Osazons

charakterisiert; das Osazon von CROFT HILL zeigte nicht den richtigen F. des Maltosazons; das Osazon von EMMERLING zeigte dagegen den für Isomaltosazon angegebenen F., und das zu Grunde liegende Disaccharid war nicht vergärbar, konnte also keine Maltose sein. — Die Gärprobe stellte EMMERLING mit der Hefe Nr. 538 der Berliner Versuchs- und Lehrbrauerei an, welche, wie von LINDNER (Wchschr. Brauerei **1900**. Nr. 49—51) und auch von ihm festgestellt wurde, Glucose glatt, Maltose dagegen, selbst wenn sie mit viel Glucose vermischt ist, nicht vergärt. — Unter den „*dextrinähnlichen Stoffen*“ in der EMMERLING'schen Arbeit, sind die sog. „*Reversionsdextrine*“ verstanden, welche sich bei der Einw. von SS. auf Glucose bilden, rechts drehen, von A. gefällt werden und FEHLING'sche Lsg. nicht oder nur sehr schwach reduzieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2206—7. 20/7. [8/7.] I. Chem. Inst. Berlin.) STELZNER.

Arthur Weinschenk, *Über eine Kondensation von Aceton mit Harnstoff.* Durch Erhitzen von Aceton mit Harnstoff in Ggw. von $ZnCl_2$ oder P_2O_5 auf 110—140° hat RIEHM (LIEBIG's Ann. **238**. 20) sauerstofffreie Pyridinbasen erhalten. — Als der Vf. HCl-Gas in ein Gemenge von Harnstoff mit überschüssigem Aceton einleitete, entstand zunächst ein in Aceton wl. Salz; durch weitere Einw. der S. bildete sich dann ein HCl-reicheres, in Aceton ll. Prod. — Wird HCl in das Gemisch nur so lange eingeleitet, als noch einige Harnstoffkrystalle vorhanden sind, und das Ganze dann 7 Stdn. gekocht, so erhält man den *Triacetondiharnstoff*, $(CH_3)_2C:N\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot CO\cdot N:C(CH_3)_2$; schief abgeschnittene Blätter mit $3H_2O$ aus W., die bei 120 bis 125° wasserfrei werden und bei 265—268° unter Zers. schm.; l. in ca. 2 Tln. sd. W., wl. in k. AA.; unl. in Ä.; wird von verd. SS. unter Salzbildung gel.; durch Erhitzen mit W. auf 140—150°, sowie durch Kochen mit verd. SS. oder Alkalien tritt Spaltung in Ammoniak, Kohlensäure und Aceton ein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2185—87. 20/7. [19/6.] Chem. Lab. d. physik. Vereins. Frankfurt a. M.) STELZNER.

L. Ferrand, *Beitrag zur Kenntnis der Dichlor-o-xylole.* Beim Einleiten von Chlor in o-Xylol — dasselbe enthielt 10% m-Xylol — unter Zusatz von 1% Jod und unter gleichzeitigem Kühlen durch W., bis 2 Atome Halogen aufgenommen waren, resultierte eine Flüssigkeit vom Kp. 220—240°, die Vf. durch abwechselndes Rektifizieren und Abkühlen auf 0° in drei Fraktionen, in einen festen Körper $C_8H_8Cl_2$ vom F. 68,5—72°, in eine Fl. vom Kp. 226—228° u. in eine solche vom Kp. 229—231,5°, trennte. Durch eine eingehende Unters. der Oxydationsprodd. — es wurden je 2 g mit 14 g HNO_3 (D. 1,13) im Rohr auf 200° erhitzt — vermochte Vf. nachzuweisen, dafs, abgesehen von den gleichzeitig entstehenden Dichlor-m-xylolen, die erste Fraktion aus *3,4-Dichlor-o-xylol*, die zweite und dritte Fraktion aus einem Gemisch von *4,5-* und *3,6-Dichlor-o-xylol* bestanden. — Es bilden sich also bei der Einw. von Cl in Ggw. von J auf o-Xylol nicht nur ein einziges, wie CLAUS und KANTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 1367) angeben, sondern drei Dichlor-o-xylole. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 169—71. [15/7.*].) DÜSTERBEHN.

A. Chilesotti, *Zur Kenntnis der elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitrokörper zu Aminen.* Die von BOEHRINGER und SÖHNE (DRP. 116942. 117007; C. **1901**. I. 150. 237) und ELBS u. SILBERMANN (Z. f. Elektrochemie **7**. 589; C. **1901**. I. 1290) beschriebene elektrolytische Überführung von Nitrokörpern in die entsprechenden Amine in Ggw. von solchen Metallsalzen, die sich gleichzeitig an der Kathode niederschlagen, insbesondere von Zinnchlorür u. Kupfersalzen wurde unter gewissen Abänderungen der Versuchsbedingungen geprüft an Nitrobenzol, o-Chlornitrobenzol, m-Nitranilin, o- und p-Nitrotoluol. Die Ausbeuten an Material und an Strom waren etwa 80% und stiegen zum Teil bis 96%. Für die Erklärung des Reaktionsverlaufes ist es von Wichtigkeit, dafs, wie Verss. ergaben, das schwammige,

elektrolytisch niedergeschlagene Kupfer im stande ist, auch ohne Strom das primär elektrolytisch entstehende substituierte Hydroxylamin zu dem Amin zu reduzieren. Bei der Anwendung von Kupfersalzen hat also nicht die Überspannung des Wasserstoffs an den Metallen ausschlaggebende Bedeutung, sondern die Reduktionswirkung des Kupfers. Dasselbe gilt wahrscheinlich auch für die Wirkung des Zinnchlorürs. Hier läßt sich aber der scharfe Beweis deshalb nicht führen, weil das Zinn rein chemisch nicht nur das Hydroxylamin, sondern auch den Nitrokörper in das Amin überführt, was bei dem Kupfer nicht der Fall ist. Das Nitrobenzol wird durch Kupferpulver nicht so schnell reduziert wie das Hydroxylamin; es ist also nicht anzunehmen, daſs dieser Körper, der nach HABER als Zwischenprod. der elektrolytischen Reduktion auftritt, rein chemisch zu Amin reduziert wird. (Z. f. Elektrochemie 7. 768—73. 11/7. Dresden. Techn. Hochsch.) BODLÄNDER.

O. Piloty und **B. Graf Schwerin**, *Über die Existenz von Derivaten des vierwertigen Stickstoffs. (II. Mitteilung.)* (Fortsetzung von S. 204.) Durch gemäſsigte Chlorierung sowohl des *Porphyrexins*, wie des *Porphyrexids* entsteht das *Monochlorporphyrexid*, $C_5H_8ON_4Cl$. Zweckmäſsig verfährt man zur Darst. dieser Verb. in der Weise, daſs man in eine Suspension von Porphyrexid unter fortwährendem Schütteln bei 0° so lange konz., klare Chlorkalklsg. einträgt, bis die entstehende tief kirschrote Lsg. auch nach längerem Schütteln einen Stich ins Violette beibehält. Die Fl. wird nunmehr filtriert, mit verd. Essigsäure schwach angesäuert, die sich allmählich abscheidende Krystallmasse auf Thon getrocknet u. rasch aus Methylalkohol oder Chlf. umkrystallisiert. Sehr beständige rhomische Täfelchen, im durchfallenden Lichte weinrot, im auffallenden Licht grüngold und metallisch glänzend, F. ca. 152° unter Zers., swl. in W., wl. in Ä. und CCl_4, etwas leichter in Chlf., erheblich leichter in A. und Methylalkohol, zers. sich beim längeren Kochen der Lsgg. allmählich. Ist wie das Porphyrexid eine ausgesprochene S., da es sich in konz. Natronlauge und viel NH_3 mit tief kirschroter Farbe l., dagegen ist der gleichzeitig basische Charakter des Porphyrexids durch den Eintritt des Cl-Atoms sehr abgeschwächt; es bildet beim Übergieſsen mit wenig konz. HNO_3 ein sehr unbeständiges, ockergelb gefärbtes, blättrig krystallinisches Salz. Aus der Lsg. des Monochlorporphyrexids in 10%ig. NH_3 fällt $AgNO_3$ das rasch krystallinisch werdende, karmoisinrote, lichtempfindliche Ag-Salz $C_5H_7ON_4ClAg$; es zers. sich bei ca. 170° unter schwacher Verpuffung, ist unl. in W., swl. in NH_3, l. in HNO_3 unter Zers.

Das Porphyrexin wie auch das Porphyrexid liefern bei der erschöpfenden Chlorierung *Dichlorporphyrexid*, $C_5H_7ON_4Cl_2$.. Zweckmäſsig geht man indesssen vom Porphyrexid aus und leitet in eine wss. Suspension desselben bei 0° einen raschen Chlorstrom ein, bis das Reaktionsgemisch eine hochrote Farbe angenommen hat und auch nach kräftigem Durchschütteln noch deutlich nach Cl riecht. Man filtriert in einer Cl-Atmosphäre ab, wäscht mit eiskaltem Chlorwasser u. trocknet zunächst auf Thon, dann über H_2SO_4. Giebt selbst in trockenem Zustande unter teilweisem Übergang in Monochlorporphyrexid leicht etwas Cl ab, F. 117—118° unter lebhafter Zers., zwl. in W., sll. in Ä., Chlf., etwas schwerer in A. und CCl_4, zers. sich in Lsg. allmählich. Ist ebenfalls eine ausgesprochene S., l. sich in Natronlauge und verd. NH_3 mit tief blauvioletter Farbe, hat dagegen den basischen Charakter des Porphyrexids völlig verloren; mit konz. NH_3 verpufft die Verb. wie Schieſspulver, aber ohne Feuererscheinung. Giebt selbst beim Erwärmen mit Ag_2O kein Cl als AgCl ab, sondern bildet lediglich das unten beschriebene violette Ag-Salz. — Dichlorporphyrexidnatrium, $C_5H_6ON_4Cl_2Na \cdot H_2O$, tief veilchenblaue rhombische Tafeln, F. 145° unter lebhafter Verpuffung, sll. in W., A. und Essigäther, l. in sd. Ä., zers. sich beim Umkrystallisieren, ist gegen CO_2 beständig. — Dichlorporphyrexidammonium, $C_5H_7ON_4Cl_2NH_3 \cdot H_2O$, wohl ausgebildete, im Aussehen in sehr hohem Maſse

den Murexidkrystallen ähnelnde Nadeln, zers. sich bei ca. 96° heftig, desgleichen beim Aufbewahren im verschlossenen Gefäfs unter ziemlich lebhafter Verpuffung, zwl. in W. und verd. NH_3, jedoch nicht umkrystallisierbar. — Dichlorporphyrexidsilber, $C_5H_6ON_4Cl_2Ag$, dunkelrotviolettes, beinahe schwarzes, amorphes Pulver, zers. sich bei 150° heftig, unl. in W., l. in NH_3 mit tief violetter Farbe, wird durch h. HNO_3 zers., ist weder lichtempfindlich, noch zers. es sich von selbst.

Beide Chlorderivate des Porphyrexids sind wie dieses starke Oxydationsmittel. H_2O_2 wird von den 3 Substanzen in saurer Lsg. beim gelinden Erwärmen, in alkal. Lsg. bereits in der Kälte unter O-Entw. und völliger Entfärbung der Fl. zers. Aus verd. HJ machen Porphyrexid 1 Atom, die beiden Chlorderivate 3, resp. 5 Atome Jod frei; es findet Reduktion zu Porphyrexin statt. — Im Anschlufs an den experimentellen Teil erörtern Vff. die Thatsachen, welche für das Vorhandensein eines vierwertigen N-Atoms von der Form :NO in den Porphyrexiden sprechen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2354—67. 20/7. München. Chem. Lab. d. Akademie d. Wiss.)

Düsterbehn.

E. Noelting, A. Braun und **G. Thesmar**, *Über Nitro- und Bromderivate der Xylidine.* Bei der Nitrierung der Xylidine entstehen nicht, wie früher angenommen (vgl. Noelting und Stoecklin, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 567; Beilstein's Handbuch, III. Aufl., **2**. 540—41) nur zwei, sondern alle drei theoretisch möglichen Isomeren.

Experimenteller Teil. I. Mononitroverbb. des v.-o-Xylidins. a. Nitrierung des v.-Acet-o-xylids. Zu einer Lsg. von 8 g Acet-o-xylid, F. 134°, in 90 g konz. H_2SO_4 läfst man bei einer Temperatur unter 0° ein Gemisch von 4,5 g 63°/₀ig. HNO_3 u. 40 g H_2SO_4 hinzutropfen. Man giefst auf Eis, trägt behufs Trennung der gebildeten Nitroacet-o-xylide das Nitrierungsprod. von 30 g Acetxylid in $^1/_2$ l eines Gemisches von gleichen Teilen konz. HCl und W. ein, kocht auf u. leitet nach etwa 10 Minuten Wasserdampf ein. Man filtriert das Destillat und extrahiert das Filtrat mehrmals mit derselben Menge Bzl., bis dieselbe gesättigt ist. Das so gewonnene orangefarbene Prod. erwies sich als das *4-Nitro-3-amido-1,2-xylol*, $C_6H_2(CH_3)_2^{1,2}(NH_2)^3(NO_2)^4$, aus A. ziegelrote, rautenförmige Tafeln, F. 118—119°, wl. in W., zl. in A. und Bzl. (Ausbeute ca. 30°/₀). Infolge der o-Stellung der Nitro- zur Amidogruppe ist die Basizität dieses Körpers sehr verringert; derselbe ist nur in sehr konz. HCl l., und sein so entstandenes Chlorhydrat wird durch W. wieder dissociiert. Giebt, mit $SnCl_2$ + HCl reduziert, beim Kochen mit Phenanthrenchinon in Eg. ein *Produkt*, aus Eg. gelbe Nadeln, das die charakteristische Azinrk. der o-Diamine zeigt. — Macht man den Destillationsrückstand mit NH_3 alkalisch und destilliert mit H_2O-Dampf, so erhält man das *5-Nitro-3-amido-1,2-xylol*, $C_6H_2(CH_3)_2^{1,2}(NH_2)^3(NO_2)^5$, aus A. schöne, hellgelbe Nadeln, F. 111—112°, vom o-Isomeren durch seine gröfsere Löslichkeit in W. und A. und durch seine stärkere Basizität unterschieden (Ausbeute ca. 13°/₀). Sein Reduktionsprod. bräunt sich mit $NaNO_2$; das so gebildete Prod. färbt tannierte Baumwolle braun. — Der Destillationsrückstand liefert beim Umkrystallisieren aus A. das *6-Nitro-3-amido-1,2-xylol*, $C_6H_2(CH_3)_2^{1,2}(NH_2)^3(NO_2)^6$, braungelbe Prismen, F. 114°, wl. in W., zll. in A. u. Bzl. (Ausbeute ca. 55°/₀). Als p-Derivat wird es durch die Rkk. seines Reduktionsproduktes mit $FeCl_3$ (Thiazinrk.), resp. mit Anilinchlorhydrat, $FeCl_3$ oder $K_2Cr_2O_7$ (Safraninrk.), charakterisiert. — b. Nitrierung des v.-o-Xylidins. Dieselbe gelingt wohl in der eben für das Acetxylid beschriebenen Weise, besser aber auf folgendem Wege: Zu einer Lsg. von 34 g v.-o-Xylidinsulfat in 480 g konz. H_2SO_4 fügt man bei —10° ein Gemisch von 20 g 65°/₀ig. HNO_3 und 80 g konz. H_2SO_4. Man giefst auf 600 g zerstofsenes Eis, wobei sich das *m-Nitro-o-xylidin*, F. 111—112°, abscheidet (Ausbeute 45°/₀). Aus dem Filtrat gewinnt man durch Verdünnen mit W. und Digerieren mit mäfsig verd. HCl (1 : 2) das *o-Nitro-o-xylidin*, F. 118—119° (Ausbeute 25°/₀), und

schliefslich durch vorsichtiges Übersättigen des Filtrats vom o-Derivat mit NH_3 das *p-Nitro-o-xylidin* (Ausbeute 30%). — Beim halbstündigen Kochen mit Eg. u. Acetanhydrid und Giefsen in W. liefern diese Basen die entsprechenden Acetylderivate der Zus. $C_{10}H_{12}O_3N_2$, so das *4-Nitro-3-acetylamido-1,2-xylol*, aus A. weifse Nadeln, F. 160°, das *5-Nitro-3-acetylamido-1,2-xylol*, aus A. weifse Nadeln, F. 230—231°, und das *6-Nitro-3-acetylamido-1,2-xylol*, aus A. schwach gelbliche Nadeln, F. 149—150°. — Bei $^1/_2$-stündigem Digerieren von je 3 g der Basen in Benzollsg. mit der berechneten Menge Benzoylchlorid bilden sich die entsprechenden, in A. zwl. Benzoylderivate der Zus. $C_{15}H_{14}O_3N_2$, so das *4-Nitro-3-benzoylamido-1,2-xylol*, weifse Krystalle, F. 177—178°, das *5-Nitro-3-benzoylamido-1,2-xylol*, weifs, F. 227—228°, und das *6-Nitro-3-benzoylamido-1,2-xylol*, gelbliche Krystalle, F. 208—209°.

II. Mononitroverbb. des a. o-Xylidins. B. Zu einer Lsg. von 24 g gepulvertem a. o-Xylidin, F. 51°, in 680 g konz. H_2SO_4 fügt man bei —15° ein Gemisch von 20 g 64%ig. HNO_3 u. 80 g konz. H_2SO_4, giefst auf 1 kg zerstofsenes Eis und fügt noch $3^1/_2$ l k. W. hinzu. Zunächst scheidet sich ab, resp. wird durch vorsichtiges Hinzufügen von NH_3 gefällt, das *5-Nitro-4-amido-1,2-xylol*, $C_6H_2(CH_3)_2^{1,2}(NH_2)^4(NO_2)^5$, aus A. braunrote Prismen, F. 139—140°, ll. in A. u. Bzl., wl. in W. (Ausbeute 47%). Seine Salze werden durch W. bereits zers. Sein Reduktionsprod., F. 125—126°, charakterisiert sich als o-Diamin. Aus dem Filtrat dieses s. o-Nitroderivats erhält man beim Übersättigen mit NH_3 und Dest. mit H_2O-Dampf (etwa 3—4 Stdn.) das *3-Nitro-4-amido-1,2-xylol*, $C_6H_2(CH_3)_2^{1,2}(NH_2)^4(NO_2)^3$, aus A. scharlachrote Prismen, F. 65—66°, sll. in A. u. Bzl., l. in W. (Ausbeute 31%). Es zeigt stärkere Basizität als das s. o-Nitroderivat, doch werden auch seine Salze durch H_2O-Dampf zers. Aus seinen Mutterlaugen gewinnt man durch Extrahieren mit Bzl. und Befreien des Benzolrückstandes von noch vorhandenem v. o-Nitroderivat durch Dest. mit H_2O-Dampf in salzsaurer Lsg. beim Übersättigen des Destillationsrückstandes mit NH_3 das *6-Nitro-4-amido-1,2-xylol*, $C_6H_2(CH_3)_2^{1,2}(NH_2)^4(NO_2)^6$, aus A. lange, glänzende, orangefarbene Blättchen, F. 74—75°, sll. in A. und Bzl., l. in W., mit H_2O-Dämpfen weit schwieriger flüchtig als seine Isomeren (Ausbeute 13%). Das aus ihm durch Reduktion dargestellte Diamin, F. 66—67°, erwies sich als m-Prod. — *5-Nitro-4-acetylamido-1,2-xylol*, $C_{10}H_{12}O_3N_2$, aus A. kleine, hellgelbe Nadeln, F. 107°, wl. in k., ll. in w. A. — *3-Nitro-4-acetylamido-1,2-xylol*, $C_{10}H_{12}O_3N_2$, aus A. weifse Nädelchen, F. 115—116°, zll. in A. — *6-Nitro-4-acetylamido-1,2-xylol*, $C_{10}H_{12}O_3N_2$, aus A. weifse Nädelchen, F. 209—210°. Durch Erhitzen der Base mit 1 Mol. Benzoësäureanhydrid während einiger Minuten auf ca. 150° erhält man die entsprechenden Benzoylverbb. der Zus. $C_{15}H_{14}O_3N_2$, so das *5-Nitro-4-benzoylamido-1,2-xylol*, aus A. hellgelbe, glänzende Nadeln, F. 149—150°, das *3-Nitro-4-benzoylamido-1,2-xylol*, in A. swl. weifse Nädelchen, F. 199—200°, u. das *6-Nitro-4-benzoylamido-1,2-xylol*, aus A. kleine, weifse Nadeln, F. 223—224°.

III. o-Xylylendiamine, $C_6H_2(CH_3)_2^{1,2}(NH_2)_2$. Die vier isomeren o-Xylylendiamine, beständige weifse Nadeln oder Blättchen, sll. in A., Bzl., Lg., zll. in W., wurden aus den entsprechenden Mononitro-o-xylidinen durch Sn und HCl gewonnen. *3,4-Diamido-1,2-xylol*, aus Bzl. weifse Blättchen, F. 89°. *4,5-Diamido-1,2-xylol*, weifse Blättchen, F. 125—126°. *3,5-Diamido-1,2-xylol*, aus A. kleine, weifse Nadeln, F. 66 bis 67°. In feuchtem Zustande zers. es sich rasch. *3,6-Diamido-1,2-xylol*, schwach bräunlich gefärbte Prismen, F. 116°, die beim Erhitzen mit $K_2Cr_2O_7$ + verd. H_2SO_4 starken Chinongeruch entwickeln. Entsteht auch beim Kuppeln von Diazobenzol-m-sulfosäure mit v. o-Xylidin und Spaltung des gebildeten *Azokörpers*, $C_6H_2(CH_3)_2(NH_2)N:NC_6H_4(SO_3H)$ mittels Sn + HCl.

IV. Monobromverbb. des a. m-Xylidins. Das von GENZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 3. 225) beschriebene Monobrom-m-xylidin erwies sich als das *6-Brom-4-amido-1,3-xylol*, $C_6H_2(CH_3)_2^{1,3}(NH_2)^4(Br)^6$. Zu seiner Darst. werden 30 g durch Ni-

trieren von m-Xylidin bereitetes *s. m-Nitro-m-xylidin* in 200 g W. und 80 g H_2SO_4 in der Wärme gel., rasch abgekühlt, der sich abscheidende Sulfatbrei mittels einer Lsg. von 13 g $NaNO_2$ in 20 g W. diazotiert und die nicht ganz klare Diazolsg. in das erkaltete Kupferbromürgemisch, bereitet durch mehrstündiges Kochen eines Gemisches von 54 g Kupfersulfat, 20 g Kupferspänen, 90 g Bromkalium, 350 g W. und 25 g H_2SO_4, einfiltriert. Man destilliert das entstandene *Bromnitro-m-xylol*, $C_8H_8O_2NBr$, F. 56—57° (vgl. AHRENS, LIEBIG's Ann. **271**. 17), mit Wasserdämpfen ab, trägt 25 g dieses Prod., in A. gel., in eine Lsg. von 85 g $SnCl_2$ in 85 g HCl ein, erwärmt etwas, macht alkal. und destilliert mit H_2O-Dampf. Das *6-Brom-4-amido-1,3-xylol*, $C_8H_{10}NBr$, aus A. weiße Blättchen, F. 99—100°, giebt beim Erhitzen mit Eg. und Acetanhydrid die entsprechende *Acetverbindung*, $C_{10}H_{12}ONBr$, weiße Blättchen, F. 168 bis 169°. In alkoh. Lsg. liefert die Base beim Erhitzen mit der theoretischen Menge p-Nitrobenzaldehyd die entsprechende *p-Nitrobenzylidenverbindung*, $C_6H_2Br(CH_3)_2 \cdot N:CH \cdot C_6H_4NO_2$, gelbe Nadeln, F. 139°. Das entsprechende *Bromxylenol*, $C_6H_2(CH_3)_2^{1,3}(OH)^4(Br)^6$, krystallisiert aus A. in fast weißen Nädelchen, F. 72°. — Darst. des 2-Brom-4-amido-1,3-xylols. 20 g fein gepulvertes v. m-Xylidinnitrat werden bei —10° in 200 g stark abgekühlte konz. H_2SO_4 eingetragen, in Eiswasser gegossen, mit NH_3 übersättigt und das so gewonnene, aus A. umkrystallisierte *v. m-Nitro-m-xylidin*, F. 81—82°, in 90 g W. + 30 g H_2SO_4 gelöst, der Sulfatbrei mit 27,2 ccm $^1/_1$ n. $NaNO_2$ diazotiert und in eine vorher aus 20 g $CuSO_4$, 35 g KBr, 10 g Cu, 6 g H_2SO_4 + 100 g W. bereitete Kupferbromürlsg. einfiltriert. Nach kurzem Erwärmen destilliert man das *2-Brom-4-nitro-1,3-xylol*, $C_8H_8O_2NBr$, aus A. hellgelbe, durchsichtige, spießförmige Nadeln, F. 57—58°, von wachsartiger Konsistenz, die leicht knetbar, aber nicht pulverisierbar sind, mit H_2O-Dampf ab. Man trägt 25 g dieses Prod., in A. gel., in eine Lsg. von 90 g $SnCl_2$ in 90 g HCl ein, verjagt den A., verd. mit W., macht alkal. und destilliert mit H_2O-Dampf das *2-Brom-4-amido-1,3-xylol*, $C_8H_{10}NBr$, über. Aus A. lange, weiße, glänzende Nadeln, F. 47—48°, unl. in W., sll. in A., Ä., Bzl. *2-Brom-4-acetylamido-1,3-xylol*, $C_{10}H_{12}ONBr$, kleine, weiße Nadeln, F. 151—152°. *p-Nitrobenzyliden-2-brom-4-amido-1,3-xylol*, $C_6H_2Br(CH_3)_2 \cdot N:C_6H_4NO_2$, kleine, gelbe Nadeln, F. 182—183°, zwl. in A. *2-Brom-1,3-xylenol(4)*, $C_6H_2(CH_3)_2^{1,3}(OH)^4(Br)^2$, aus Ä. hellgelbe Nadeln, F. 68°. — Darst. des 5-Brom-4-amido-1,3-xylols, $C_6H_2(CH_3)_2^{1,3}(NH_2)^4(Br)^5$. Dieses kürzlich von E. FISCHER u. WINDAUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1971; C. **1900**. II. 323) erhaltene *o-Brom-m-xylidin* entsteht aus s. m-Xylidin, 12 g, in 120 g Eg. gel., bei vorsichtigem Versetzen mit einem Gemisch von 16 g Brom und 24 g Eg. bei +5°. Aus A. lange, weiße, glänzende Nadeln, F. 47—48°, außer in seinem Aussehen und seinem F. auch in seinen Löslichkeitsverhältnissen sehr ähnlich dem v. Brom-m-xylidin. Seine Konstitution wird noch durch folgende zwei Bildungsweisen erwiesen: 1. *m-Nitro-m-xylidin*, $C_6H_2(CH_3)_2^{1,3}(NO_2)^4(NH_2)^6$, F. 123°, liefert (10 g), in 100 g Eg. gel., mit einer Lsg. von 9,5 g Brom in 50 g Eg. das *5-Brom-4-nitro-6-amido-1,3-xylol*, $C_6H(CH_3)_2^{1,3}(NO_2)^4(NH_2)^6(Br)^5$, aus A. große, prismatische, gelbe Krystalle, F. 66—67°. Der aus 10 g dieses Prod., in 100%ig. A. gel., mittels 8,2 g konz. H_2SO_4 bereitete Sulfatbrei wird unter Eiskühlung mit einer Lsg. von 12 g Äthylnitrit in 20 g 100%ig. A. versetzt, etwas erwärmt, vom A. befreit, mit W. verd., alkal. gemacht und das gebildete *5-Brom-4-nitro-1,3-xylol*, $C_6H_2(CH_3)_2^{1,3}(NO_2)^4(Br)^5$, aus A. lange, flache, schwach gelbliche Nadeln, F. 39—40°, mit H_2O-Dampf überdestilliert. Dieses giebt mit $SnCl_2$ + HCl das obige o-Brom-m-xylidin. — 2. Das von NOELTING und FOREL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 2679) beschriebene *o-Nitro-s.-m-xylidin*, $C_6H_2(CH_3)_2^{1,3}(NO_2)^4(NH_2)^5$, giebt beim Diazotieren und Eintragen in eine Kupferbromürlsg. nach SANDMEYER ein Bromnitroxylol, das bei der Reduktion mit $SnCl_2$ + HCl ein mit dem obigen identisches Bromamidoxylol liefert. — *5-Brom-4-acetylamido-1,3-xylol*, $C_{10}H_{12}ONBr$, aus A. weiße Nadeln, F. 196—197°. *p-Nitrobenzyliden-5-brom-4-amido-1,3-*

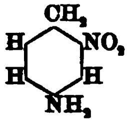
xylol, $C_6H_2Br(CH_3)_2 \cdot N : C_6H_4 \cdot NO_2$, aus A. gelbe Nadeln, F. 130°. *5-Brom-1,3-xylenol(4)*, $C_6H_2(CH_3)_2^{1,3}(OH)^4(Br)^5$, aus A. fast weiße Nädelchen, F. 72°.

V. **Monobromverbb. des v. m-Xylidins.** Bei direktem Bromieren des v. m-Xylidins in Eg.-Lsg. bei +10° entsteht das auch von E. FISCHER und WINDAUS (l. c.) erhaltene, aber seiner Konstitution nach nicht aufgeklärte *5-Brom-2-amido-1,3-xylol*, $C_6H_2(CH_3)_2^{1,3}(NH_2)^2(Br)^5$, aus A. lange, weiße Nadeln, F. 50—51°, ll. in allen Solvenzien. Sein *Acetylderivat*, $C_{10}H_{12}ONBr$, aus A. kleine, weiße Nadeln, F. 193 bis 194°, entsteht auch neben dem isomeren *4-Brom-2-acetylamido-1,3-xylol*, F. 136°, beim Bromieren des v. Acetxylids in Eg.-Lsg. Die Konstitution des 5-Brom-2-amido-1,3-xylols folgt daraus, daß das *v. Acet-m-xylid*, $C_6H_4(CH_3)_2^{1,3}(NH \cdot CO \cdot CH_3)^2$, F. 176° (10 g), bei —15° mittels 50 g rauchender HNO_3 nitriert, das *4-Nitro-2-acetylamido-1,3-xylol*, F. 167—168°, liefert, das, mittels Zink + Essigsäure reduziert und mittels $NaNO_2$ diazotiert, beim Eintragen in Kupferbromürlsg. ein von seinem Acetylprod., F. 193—194°, verschiedenes Acetylderivat ergab. — *4-Brom-2-nitro-1,3-xylol*, $C_6H_2(CH_3)_2^{1,3}(NO_2)^2(Br)^4$. B. 60 g 2-Nitro-1,3-xylol werden, in 320 g konz. H_2SO_4 gel., bei +15° mittels 40 g konz. HNO_3 + 80 g konz. H_2SO_4 nitriert, das gebildete *2,4-Dinitro-1,3-xylol*, F. 83—84° (vgl. GREVINGK, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2423), in mit NH_3-Gas gesättigtem A. gel. und unter Einleiten von H_2S so lange (etwa 12 Stdn.) unter Ersatz des schnell entweichenden NH_3 erhitzt, bis sich die theoretische Menge des S abgeschieden. Man verjagt den A., gießt den Rückstand in 1 l verd. HCl, kocht einige Minuten, filtriert ab und scheidet mittels NH_3 das *2-Nitro-4-amido-1,3-xylol*, aus A. lange, goldglänzende Nadeln, F. 81—82°, ab. 25 g dieses Prod., mit etwas W. zu einem möglichst feinen Brei angerührt, mit 500 g W. und 80 g konz. H_2SO_4 behandelt und mittels 75 ccm $^2/_1$ n. $NaNO_2$ diazotiert, giebt beim Eintragen in eine Kupferbromürlsg. das *4-Brom-2-nitro-1,3-xylol*, aus A. schwach gelbliche Prismen, F. 70—71°, mit Wasserdämpfen flüchtig. 15 g dieses Produkts werden, in A. gel., in eine Lsg. von 50 g Zinnsalz in 50 g HCl eingetragen, erwärmt, mit W. verd., alkal. gemacht, mit H_2O-Dampf destilliert; man extrahiert das Destillat mit Bzl., trocknet und fraktioniert im Vakuum. Das so gewonnene *4-Brom-2-amido-1,3-xylol*, $C_6H_2(CH_3)_2^{1,3}(NH_2)^2(Br)^4$, glänzende, weiße Nadeln, F. 21,5°, Kp_{15}. 146 bis 147°, sll. in allen Solvenzien, liefert bei der Acetylierung das *4-Brom-2-acetylamido-1,3-xylol*, $C_{10}H_{12}ONBr$, aus A. mikroskopisch kleine, weiße Nadeln, F. 136°. Dieses Acetylderivat, das, wie oben angedeutet, aus dem v. Acet-m-xylid auf dem üblichen Wege durch Nitrieren, Reduzieren, Diazotieren und Eintragen in Kupferbromürlsg. erhalten wurde, ließ sich nicht zu der entsprechenden freien Base, dem 4-Brom-2-amido-1,3-xylol, verseifen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2242—62. 20/7. [27/6.] Mülhausen i. E. Chemieschule.) ROTH.

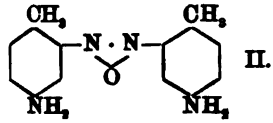
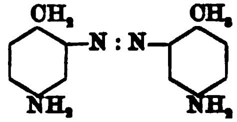
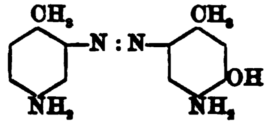
Eugen Bamberger und Thor Scheutz, *Über die Oxydation des Benzylamins.* Die Oxydation der Fettbasen erfolgt langsamer als die ihrer zunächst entstehenden Oxydationsprodd.; daher bleibt bei der Rk. ein Teil des Amins unverändert, während der Rest schon bis zur letzten Oxydationsstufe abgebaut wird; die zwischenliegenden Oxydationsprodd. treten der Quantität nach zurück. Aus *Benzylamin* erhielten die Vff. unter Anwendung von *Sulfomonopersäure* (CARO's *Reagens*) folgende Verbb.: 1. Benzaldoxim, 2. Benzonitril, 3. Benzamid, 4. Benzhydroxamsäure, 5. Phenylnitromethan, 6. Benzaldehyd, 7. Benzoësäure, 8. Phenylnitrolsäure (?), sowie in sehr geringer Menge eine farblose, in Mineralsäuren gelb l. Base und drei neutrale Verbb. von den Schmelzpunkten 205°, 100—103° und ca. 100°.

Die Verschiedenartigkeit im Oxydationsverlauf bei aromatischen u. aliphatischen Basen tritt bei der ersten Oxydationsstufe, den Hydroxylaminbasen, auf: die aromatischen Hydroxylamine gehen durch H-Verlust in Nitrosokohlenwasserstoffe, die aliphatischen in Oxime über. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2262—72. 20/7. [29/6.] Zürich. Polytechnikum.) PRAGER.

K. Elbs u. **B. Schwarz**, *Über einige Azoderivate des m-Nitro-p-toluidins* (siehe nebenstehende Formel). Das bei der elektrolytischen Reduktion des *m-Nitro-p-toluidins* (Z. f. Elektrochemie **5**. 113; C. **98**. II. 776) gewonnene Gemenge von *p-Diamino-ó-azoxy-* und *p-Diamino-o-azotoluol* bildet Mischkrystalle (F. 132—133°), zu deren Trennung kein passendes Mittel aufgefunden wurde. Die Scheidung gelang durch Krystallisation der Chlorhydrate; die Azoverb. kann man vollkommen dadurch reinigen, dafs man die noch anhaftende Azoxyverb. mit Schwefelsäure in Diaminooxyazotoluol umlagert (vgl. NÖLTING und FOURNEAUX, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2938; C. **98**. I. 239). *p-Diamino-o-azoxytoluol*, $C_{14}H_{16}ON_4$ = I. Goldgelbe, seidenglänzende, verfilzte Nadeln aus W. F. 148—148,5°. In Bzl., Aceton, CCl_4, sd. A. ll., in sd. W. zl., in PAe. fast unl. $C_{14}H_{16}ON_4 \cdot 2HCl$, blafsgelbe, glänzende, viereckige Blättchen aus W. durch konz. Salzsäure; braune Nadeln (zusammengeschichtete Blättchen) aus sehr verd. Salzsäure bei langsamem Erkalten. 100 Tle. W. lösen bei 20° 0,264, bei 100° 2,502 Tle. Salz. Zers. sich beim Erhitzen ohne F. $C_{14}H_{16}ON_4 \cdot H_2PtCl_6$; blafsgelbe, mkr. Nadeln; in W., A., Ä. fast unl. $C_{14}H_{16}ON_4 \cdot H_2SO_4$; gelblichweifse Nadeln aus W. — *p-Diacetyldiamino-o-azoxytoluol*, $C_{18}H_{20}O_3N_4$. B. in Eg. durch Essigsäureanhydrid bei 50—60°. Lehmgelbe, stark lichtbrechende Krystallkörner. F. 280—281° unter Zers. In allen Mitteln swl. Sehr schwer verseifbar.



p-Diamino-o-azotoluol, $C_{14}H_{16}N_4$ = II. Darst. Am leichtesten durch Oxydation der Hydrazoverb. mit Natronlauge und Luft. Dunkelrote Nadeln oder bronzefarbige Blättchen aus A. F. 158—159°. In Bzl., Aceton, CCl_4, h. A. ll., in h. W. zl., in PAe. fast unl. $C_{14}H_{16}N_4 \cdot 2HCl$. Dünne, glänzende, hellbraune, scharf zugespitzte Blättchen aus sd. W.; fällt beim Trocknen zusammen u. zeigt Silberglanz. Schwärzt sich bei hoher Temperatur ohne F. 100 Tle. W. lösen bei 20° 0,012 Tle., bei 100° 0,168 Tle. Salz. Dient zur Trennung des bei der elektrolytischen Reduktion von m-Nitro-p-toluidin (Darst. durch Nitrierung von p-Toluidin mit Salpeterschwefelsäure bei höchstens +5°) gewonnenen Basengemisches, indem man es mit sehr verd. Salzsäure kocht, bis Lsg. eintritt, und den nach dem Erkalten gebildeten Nd. auf die Azoverb., die Lsg. auf die Azoxyverb. verarbeitet. $C_{14}H_{16}N_4 \cdot H_2PtCl_6$; hellbraunes Pulver. Sulfat; mkr., zu Büscheln verwachsene, hellbraune Nadeln. — *Diaminooxyazotoluol*, $C_{14}H_{16}ON_4$ = III. B. Aus der Azoxyverb. durch konz. Schwefelsäure bei

I. 
II. 
III. 

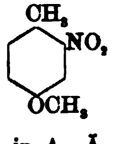
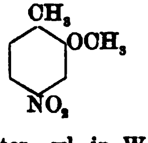
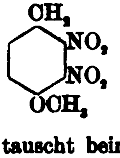
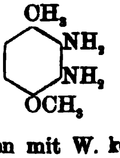
100—105° und Eingiefsen in W., wobei sich das Sulfat abscheidet, das durch sd. verd. Ammoniak zerlegt wird. Blaugrünschimmernde, tiefrote Nadeln aus verd. A. F. 176—178°. Zers. sich beim Aufbewahren. Sulfat; dunkelrotbraune, glänzende Blätter aus W. — *p-Diamino-o-hydrazobenzol*, $C_{14}H_{18}N_4$. Darst. Aus der Azo- oder Azoxyverb. oder dem Gemisch beider durch weitere elektrolytische Reduktion in A. von 40—50% unter Zusatz von Natriumacetat. Ausbeute 80% der Theorie. (J. pr. Chem. [2] **63**. 562—68. 29/6. [März.] Giefsen. Physik.-chem. Univ.-Lab.) RASSOW.

P. Brenans, *Über einige Ätherderivate der Jodphenole.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 831; C. **1901**. I. 1004.) Äther des Dijodphenols 1:2:4. *Propyläther*, $C_9H_{10}OJ_2$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3J_2$, farblose Blättchen aus Bzl., orthorhombische Tafeln aus Eg., F. 32°, ll. in Ä., Chl., Bzl., weniger leicht in A. und Eg. — *Isopropyläther*, $C_9H_{10}OJ_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot O \cdot C_6H_3J_2$, Fl., Kp_{77}. 235—237° (korr.). — *Allyläther*, $C_9H_8OJ_2$ = $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3J_2$, Fl., Kp_{120}. 110—112°. —

Äther des Trijodphenols 1:2:4:6. *Trijodanisol*, $C_7H_5OJ_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2J_3$, farblose Blättchen aus Bzl., Nadeln aus Ä., F. 98—99°. — *Trijodphenetol*, $C_8H_7OJ_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_2J_3$, farblose, prismatische Nadeln aus Ä., F. 83°. — *Propyläther*, $C_9H_9OJ_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_2J_3$, farblose Nadeln, F. 81°. — *Allyläther*, $C_9H_7OJ_3 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_2J_3$, farblose Nadeln aus Bzl., F. 113—114°. — *Benzyläther*, $C_{13}H_9OJ_3 = C_6H_5CH_2 \cdot O \cdot C_6H_2J_3$, feine, farblose Nadeln aus Bzl., F. 123°. — Ester des Dijodphenols: *Benzoësäureester*, $C_{13}H_8O_2J_2 = C_6H_5COO \cdot C_6H_3J_2$, lange, farblose Nadeln, F. 96—97°. — *Neutraler Bernsteinsäureester*, $C_{16}H_{10}O_4J_4 = J_2C_6H_3 \cdot OCO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO \cdot C_6H_3J_2$, lichtbrechende Prismen aus h. Benzol, F. 209°. — *Neutraler Phtalsäureester*, $C_{20}H_{10}O_4J_4 = C_6H_4(COO \cdot C_6H_3J_2)_2$, prismatische Nadeln aus Bzl., F. 153°. — Ester des Trijodphenols: *Essigsäureester*, $C_8H_5O_2J_3 = CH_3COO \cdot C_6H_2J_3$, Nadeln oder trikline Prismen aus Bzl., F. 156°. — *Benzoësäureester*, $C_{13}H_7O_2J_3 = C_6H_5COO \cdot C_6H_2J_3$, große, farblose Prismen, F. 137°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 160—62. [15/7.*].) Düsterbehn.

Carl Goldschmidt, *Über Phenacylphenacetin.* Vf. hat aus Phenacetinnatrium und Bromacetophenon ein ungiftiges hypnotisches Antipyretikum, das Phenacylphenacetin, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot N<^{CH_2COC_6H_5}_{COCH_3}$, dargestellt, F. 87°, l. in A., unl. in W. — Ferner hat Vf. aus guajakolsulfosaurem Ba und schwefelsaurem Triphenylguanidin das *guajakolsulfosaure Triphenylguanidin* bereitet, ein lokales Anästhetikum, Blättchen, F. 50°, l. in A. und Ä. (Chem.-Ztg. **25**. 628. 24/7.) Hesse.

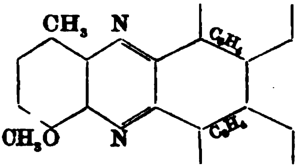
F. Kaufler und **F. Wenzel**, *Über den orientierenden Einfluſs der Methoxylgruppe bei der Nitrierung.* Wie bekannt, dirigiert die Nitrogruppe einen neu eintretenden Salpetersäurerest fast ausschlieſslich in die m-Stellung, während die Hydroxylgruppe vorwiegend in die o- und p-Stellung orientiert. Sind Nitro- und Hydroxyl gleichzeitig vorhanden, wie z. B. bei den Nitrophenolen, so verstärken sie bei den o- und p-Derivaten ihre Wirkung, während sie bei der m-Verb. in entgegengesetztem Sinne wirken, wobei jedoch der Einfluſs der Hydroxylgruppe den der Nitrogruppe überwiegt. — Eine gleich starke Wirkung wie das Hydroxyl übt auch die Methoxylgruppe aus; bei der Nitrierung der beiden Kresoläther I. und II., welche NO_2 in m-Stellung zu OCH_3 enthalten, lieſsen sich in fast quantitativer Ausbeute Verbb. gewinnen, in welchen, trotz des sonst bemerkbaren Widerstandes gegen die B. von o-Dinitroderivaten, zwei NO_2-Gruppen in o-Stellung zu einander stehen. — Die Nitrierung des *o-Nitro-p-kresolmethyläthers* (I.) vollzieht sich mit einer Ausbeute von 80% der Theorie, wenn man eine Lsg. von 10 g des Äthers in 50 ccm Eg. mit einem Gemisch von 30 g rauchender Salpetersäure + 50 g Eg. versetzt und unter Kühlung 30 ccm konz. Schwefelsäure hinzufügt. Wie sich durch Verhalten des zugehörigen Diamins IV. beweisen lieſs, entstand hierdurch der *o,m-Dinitro-p-kresolmethyläther* (III.); gelbliche Blättchen aus verd. Essigsäure, Nadeln aus Methylalkohol; F. 126—128°; ll. in Ä., A., Eg.; unl. in W. — Wird von Sn + HCl zum *o,m-Diamino-p-kresolmethyläther* (IV.) reduziert; glänzende Prismen aus Ä. + Bzl.; F. 72 bis

I.  II.  III.  IV. 

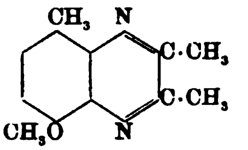
73°; ll. in A., Ä., Essigester; wl. in W., Bzl.; tauscht beim Erhitzen mit W. keine Aminogruppe gegen Hydroxyl aus; wird von $FeCl_3$ zu keinem Chinon oxydiert. — Mit Phenanthrenchinon in Eg. liefert das Diamin *p-Methoxytoluphenanthrazin* (V.); hellgelbe, glänzende Nädelchen aus Eg.; F. 265—268°; unl. in Ä.; swl. in A., Essig-

ester, Bzl. — Mit Diacetyl in A. entstand *α,β-Dimethyl-p-methoxytoluchinoxalin* (VI.); krystallalkoholhaltige Nadeln aus verd. A.; F. 125°; ll. — Aus dem Ergebnis der Nitrierung des o-Nitro-p-kresolmethyläthers schließen die Vff., daſs die Verb., welche KNECHT (LIEBIG's Ann. **215**. 90) durch Einw. überschüssiger salpetriger S. auf o-Nitro-p-toluidin erhalten hat, nicht das *o,o'-Dinitro-p-kresol* (VII), sondern das *o,m-*

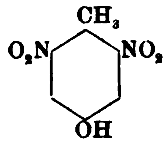
V.



VI.



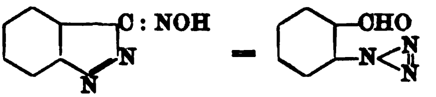
VII.



Dinitro-p-kresol ist, welches dem Ä. III. entspricht. — Den *p-Nitro-o-kresolmethyläther* (II.; NOELTING, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 3638) erhielten die Vff. durch Diazotieren von p-Nitro-o-toluidin in der Hitze, $^1/_2$-stündiges Kochen, Methylieren des sich ausscheidenden Gemisches von p-Nitro-o-kresol und Nitroindazol mit Jodmethyl + Kali, Übersättigen mit Alkali und Übertreiben des Prod. mit Wasserdampf; Krystalle aus Lg.; F. 73°; sll. in Ä., A., Eg. — Lieferte durch Behandlung mit Salpeterschwefelsäure, wobei man die Temperatur 50—60° nicht übersteigen lieſs, in fast quantitativer Ausbeute einen *Trinitro-o-kresolmethyläther*, $(NO_2)_3(CH_3)C_6H\cdot OCH_3$, in welchem ebenfalls zwei NO_2-Gruppen zu einander in o-Stellung stehen müssen; Nadeln aus verd. A.; F. 111—112°; ll. in h. verd. A., Essigsäure; bildete sich auch bei der Einw. von Jodmethyl auf das Ag-Salz des Trinitro-o-kresols von NOELTING (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 270). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2238—42. 20/7. [29/6.] I. Chem. Univ.-Lab. Wien.) STELZNER.

Henri Imbert, *Wirkung der Pyridinbasen auf die Tetrahalogenbenzochinone.* Trägt man in 350 ccm sd. Essigäther 12,3 g Chloranil u. 13 g Pyridin und, sobald die Fl. sich rot zu färben und zu trüben beginnt, 4 ccm verd. Essigsäure (D. 1,050) ein, so erhält man eine rote Substanz, der entweder, unter der Annahme, daſs der Pyridinkern während der Rk. oxydiert ist, die Formel $HO\cdot C_5H_3N : C_6Cl_4O_2$ zukommt, oder aber, wenn das Pyridin analog dem wss. NH_3 auf das Chloranil (B. von Chloranilaminsäure $C_6Cl_2O_2(NH_2)(OH)$) gewirkt hat, die Formel $C_5H_4N\cdot C_6Cl_2O_2\cdot OH$ zuzuerteilen ist. Nach der letzten, wahrscheinlicheren Auffassung ist die Verb. das *Pyridylmonoxydichlorchinon*; rote, mkr. Krystalle, wl. in k., leichter in sd. W., A., Ä. und Bzl., l. in konz. SS.; $FeCl_3$ färbt die h. wss. Lsg. nicht. Reduktionsmittel entfärben die Verb. Kalte Kali- und Natronlauge l. sie mit schwach gelber Farbe ohne Zers.; beim Erhitzen färbt sich die wss. alkal. Lsg. weinrot und scheidet auf Zusatz von SS. eine rote, chlorfreie Verb. ab; aus der alkoh.-alkal. Lsg. fällt bereits beim Erhitzen ein roter, krystallinischer Nd. aus. NH_3 reagiert weder in wss., noch in alkoh. Lsg. auf das Chinon. — α-Pikolin u. Chinolin wirken auf das Chloranil nicht ein. — β-Pikolin liefert eine dunkelrotbraune, aus mkr. Nadeln bestehende *Verbindung*, der eine der beiden Formeln: $CH_3\cdot C_5H_3N\cdot C_6Cl_2O_2\cdot OH$ oder $(OH)(CH_3)C_5HN : C_6Cl_4O_2$ zukommt; noch weniger l. in k. W. als das Pyridinderivat, dem sie im übrigen gleicht. — Aus 21,2 g Bromanil, 13 g Pyridin und 38 ccm verd. Essigsäure entsteht in Ggw. von 2500—3500 ccm Essigäther eine aus mkr. orangeroten Nadeln bestehende *Verbindung* $C_5H_4N\cdot C_6Br_2O_2\cdot OH$, bezw. $OH\cdot C_5H_3N : C_6Br_4O_2$, wl. in k., leichter in sd. W. u. A., gleicht dem Chloranilderivat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 162—65. [15/7.*].) DÜSTERBEHN.

Eugen Bamberger u. **Ed. Demuth**, *Synthese des Orthoazidobenzaldehyds.* Wie die Vff. kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1309; C. **1900**. I. 1314) mitgeteilt haben, lagert sich Indiazonoxim unter Einw. von Alkalien oder kochendem W. in o-Azidobenzaldehyd um:

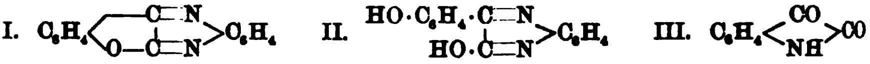


Die Vff. haben jetzt den *o-Azidobenzaldehyd* synthetisch hergestellt und dadurch für seine Konstitution eine weitere Bestätigung gewonnen. Der Aldehyd entsteht in einer Ausbeute von 93% der Theorie bei der Einw. von Stickstoffwasserstoffsäure auf diazotierten o-Aminobenzaldehyd in essigsaurer Lsg.:

$$C_6H_4(CHO)\cdot N_2OH + N_3H = C_6H_4(CHO)\cdot N_3 + N_2 + H_2O.$$

Man fügt zu der aus 0,6 g Aminoaldehyd bereiteten Diazoniumlsg. bei —5° 0,5 g in wenig W. befindliches Stickstoffnatrium und darauf so lange konz. Kaliumacetatlsg., bis die Fl. nicht mehr aufschäumt; nachdem die Lsg. drei Stunden in Eis gestanden, wird ihr der Azidoaldehyd durch Ä. entzogen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2292—93. 20/7. [8/7.] Zürich. Polytechnikum.) PRAGER.

L. Marchlewski u. **J. Sosnowski**, *Zur Kenntnis des Isatins und seiner Derivate. (8. Mitteilung.)* Das *Cumarophenazin* (I.) verwandelt sich durch Kochen mit Natronlauge in *o-Oxyphenyloxychinoxalin* (II.; vgl. Vff., Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1108; C. **1901**. I. 1228). Die Synthese der letzteren Verb. gelang jetzt wie folgt: Isatin (III.) wird durch Kochen mit Natronlauge in Isatinsäure, $NH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot COOH$, übergeführt, welche bei der Diazotierung *o-Oxybenzoylameisensäure*, $HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot COOH$, liefert, deren Na-Salz als hellbräunlichgelbe M. erhalten wurde. Durch



Kondensation mit o-Phenylendiamin ging diese S. in die Verb. II. über. — Durch Destillieren des Ba-Salzes der l. c. beschriebenen Sulfosäure des o-Oxyphenyloxychinoxalins wurde Cumarophenazin gewonnen; sehr häufig aus verd. A. unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, bildet diese Substanz völlig weifse Kryställchen vom F. 173,5°. — In analoger Weise liefert das *o-Aminophenyloxyäthoxychinoxalin*, $(NH_2\cdot C_6H_4)(HO)C_8H_3N_2\cdot OC_2H_5$, welches durch Verseifung des Kondensationsprod. aus Acetylisatin und p-Äthoxy-o-phenylendiamin entsteht und von MARCHLEWSKI und RADCLIFFE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1869; C. **99**. II. 308) als ein Phenimesatin aufgefafst wurde, durch Diazotieren ein *Äthoxycumarophenazin*, $C_{14}H_7ON_2(OC_2H_5)$; ll. Nädelchen aus A., F. 162,5°; die Lsgg., besonders die in Chlf., fluorescieren bläulich. — Durch Kochen von o-Oxybenzoylameisensäure mit p-Äthoxy-o-phenylendiaminchlorhydrat in W. entstand ein *o-Oxyphenyloxyäthoxychinoxalin*, $(HO\cdot C_6H_4)(HO)C_8H_3N_2(OC_2H_5)$; gelbe Nädelchen aus A. und Essigsäure, F. 242—243°; wl. in Bzl.; zwl. in k. A.; ll. in Ä., Eg.; in konz. Schwefelsäure mit dunkelrotbrauner Farbe unter B. einer in W. ll. Sulfosäure l. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2294—98. 20/7. [2/7.] Krakau.) STELZNER.

H. Erdmann, *Notiz über die Einwirkung von Formaldehyd auf Anthranilsäuremethylester.* Während MEHNER aus *Anthranilsäuremethylester* u. Formaldehyd *Diphenylmethylendiamindicarbonsäuredimethylester* bekam (J. pr. Chem. [2] **63**. 244; C. **1901**. I. 1369), hat Vf. die B. von *Methylenanthranilsäuremethylester* beobachtet (S. 348). Diesen Widerspruch klärt Vf. dahin auf, dafs sich in erster Phase 1 Mol. Formaldehyd

mit 1 Mol. Ester zu Methylenanthranilsäuremethylester, $C_9H_9ON_2$, verbindet. In zweiter Phase entsteht aus 2 Mol. dieser Verb. unter Austritt von Formaldehyd und Eintritt von W. eine Verb. $C_{17}H_{18}N_2O_4 + H_2O$, die in dritter Phase die von MEHNER beschriebene Methylendiaminverb., $C_{17}H_{18}O_4N_2$, liefert. Diese Phasen sind gegen einander nicht scharf abgegrenzt. *Verbindung* $C_{17}H_{18}N_2O_4 + H_2O$. B. aus dem Rohprod. der Einw. von Formaldehyd auf Anthranilsäuremethylester durch Krystallisation aus h. verd. A. Feine, seidenglänzende, konzentrisch gruppierte, verfilzte Nadeln oder glasglänzende Krystalle aus CS_2. F. ca. 117°. Wird beim Reiben sehr stark elektrisch. Mol.-Gew. 312 ber., 300 gefunden. Spaltet beim Kochen mit verd. Schwefelsäure nur wenig Formaldehyd ab. Die Bedingungen, unter denen diese Substanz in Diphenylmethylendiamindicarbonsäuredimethylester übergeht, sind noch nicht genau festgestellt. (J. pr. Chem. [2] **63**. 569—72. 29/6. [14/6.] Halle a/S. Unterrichtslab. für angew. Chemie.) RASSOW.

Fr. Fichter u. **Sylvain Hirsch**, *Versuche zu einer neuen Synthese γ-δ-ungesättigter Säuren.* Ungesättigte Aldehyde kondensieren sich, wie bekannt, mit dem α-Kohlenstoffatom von Fettsäuren zu α,β-γ,δ-zweifachungesättigten Säuren, welche durch Reduktion, der THIELE'schen Regel entsprechend, β,γ-ungesättigte SS. liefern. Ungesättigte Aldehyde mit dem β-Kohlenstoffatom von SS. zur Kondensation zu bringen, gelingt nur bei solchen SS., bei welchen die betreffende Methylengruppe durch die Nachbarschaft negativer Gruppen sauren Charakter besitzt. — Aus Zimmtaldehyd u. Bernsteinsäure liefs sich mittels alkoholfreiem Na-Äthylat die Cinnamenylitakonsäure, $C_6H_5\cdot CH : CH : CH\ C(COOH)\cdot CH_2\cdot COOH$, also eine β,γ-δ,ε-zweifachungesättigte S., darstellen, u. es gelang auch, die S. zu der γ,δ-ungesättigten Phenäthylidenbrenzweinsäure, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH : CH\cdot CH(COOH)\cdot CH_2\cdot COOH$, zu reduzieren, doch blieben alle Verss., aus letzterer die mittelständige Carboxylgruppe abzuspalten, bisher erfolglos. — Das mittels Na-Äthylat aus Zimmtaldehyd und Bernsteinsäure erhaltene Kondensationsprod. bildet eine dunkelbraune, gallertartige M.; die aus derselben durch Ansäuern freigemachte S. wurde teils mit Chlf. extrahiert, teils verestert. Der Ester ging im Vakuum als farbloses Öl über u. gab durch Verseifen fast reine *Cinnamenylitakonsäure*, $C_{13}H_{12}O_4$; wollige Nädelchen aus Aceton, F. 215—218° unter Zers.; unl. in Chlf., W., CS_2; wl. in Eg.; leichter l. in Ä., Aceton. — Ca-Salz, $C_{13}H_{10}O_4Ca + H_2O$. Mkr. Nädelchen. — Bei der Dest. des Esters entstand als Nebenprod. *1,8-Diphenylokta-1,3,5,7-tetren*, $C_6H_5\cdot CH : CH\cdot CH : CH\cdot CH : CH\cdot CH : CH\cdot C_6H_5$; durchsichtige Tafeln aus Bzl., F. 124°. — Durch Reduktion mit Na-Amalgam in k., zeitweise neutralisierter Lsg. ging die zweifach ungesättigte S. in *Phenäthylidenbrenzweinsäure*, $C_{13}H_{14}O_4$, über; aus radial angeordneten Nädelchen bestehende Warzen aus Bzl.; büschelförmig gruppierte Täfelchen aus Ä., F. 112°; ll. in Bzl., Aceton, Ä.; zll. in W.; fast unl. in Eg. — Ca-Salz, $C_{13}H_{12}O_4Ca + 2H_2O$. Glänzende Flitterchen; wl. in W. — Ba-Salz, $C_{13}H_{12}O_4Ba + H_2O$. Schuppenartige Krystallaggregate; zwl. in W. — Durch 30-stündiges Kochen der S. mit 25%iger wss. Natronlauge trat Umlagerung in *Phenäthylitakonsäure*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH : C(COOH)\cdot CH_2\cdot COOH$, ein; glänzende Nadelbüschel aus Bzl., F. 153°. — Ca-Salz, $C_{13}H_{12}O_4Ca + H_2O$. Weifser Nd. — Von Na-Amalgam in sauer erhaltener Lsg. wird diese S. zu *Phenäthylbrenzweinsäure*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(COOH)\cdot CH_2\cdot COOH$, reduziert; breite, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 83°; geht leicht in das *Anhydrid*, $C_{13}H_{14}O_3$, vom F. 95° über. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2188—91. 20/7. [19/6.] Univ.-Lab. Basel.) STELZNER.

R. Schmidt, *Berichtigung bezüglich des Cyklocitralsemicarbazons.* In der Abhandlung von TIEMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3721. Z. 17 von unten ist zu lesen: Das Semicarbazon (des Cyklocitrals) zeigt die für Aldehydsemicarbazone be-

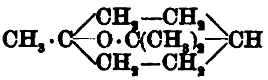
merkenswerte (anstatt charakteristische) Eigenschaft, sich mit SS. quantitativ spalten zu lassen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2451. 20/7. [8/7.].) PRAGER.

L. Tschugaeff, *Überführung von Thujylamin in Thujen.* Das vom Vf. bereits nach dessen Xanthogensäuremethode dargestellte dicyklische Thujen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3118; C. **1900**. II. 1239) läfst sich auch aus Thujylamin mittels der HOFMANN'schen Reaktion gewinnen. Thujylaminchlorhydrat liefert, trocken destilliert, Isothujen. *Thujonoxim*, $[\alpha]_D = +108,46°$ (in A., c = 21,79), wird mit Na und A. zu *Thujylamin* reduziert, wasserhelle Fl. von coniinartigem, betäubendem Geruch, Kp. 195°, $D^{20}{}_4$. 0,8712, $[\alpha]_D = +101,00°$. Nitrat, wl., $[\alpha]_D = +82,03°$ (in W., c = 1,947). Mit Kali und überschüssigem CH_3J liefert Thujylamin *Trimethylthujylammoniumjodid*, $C_{10}H_{17}(CH_3)_3NJ$, prismatische Krystalle (aus Chlf. mit CH_3OH gefällt), $[\alpha]_D = +42,61°$ (in Chlf., c = 3,979). *Trimethylthujylammoniumhydroxyd* liefert bei der trockenen Dest. *Thujen*, $[\alpha]_D = -8,23°$, dagegen zeigt Thujen aus Thujylalkohol (Xanthogensäuremethode) $[\alpha]_D = -4,23°$. Bei letzterer Methode entstehen wahrscheinlich zwei isomere Thujene, hierüber sind weitere Unterss. im Gange. — Neben der Rk. $C_{10}H_{17}(CH_3)_3N \cdot OH = C_{10}H_{16} + (CH_3)_3N + H_2O$ entsteht nach der Gleichung:

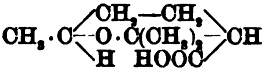
$$C_{10}H_{17}(CH_3)_3N \cdot OH = C_{10}H_{17}N(CH_3)_2 + CH_3OH$$

Dimethylthujylamin, Fl., Kp. 213,5—214°, $D^{20}{}_4$. 0,8606, $[\alpha]_D = +141,76°$. HCl-Salz, sll. in W. und A. Nitrat, wl. Pt-Doppelsalz, $PtCl_4[C_{10}H_{17}N(CH_3)_2HCl]_2$, orangerotes Krystallpulver (aus h. A.). Die HOFMANN'sche Rk. scheint somit einen Weg zur Darst. ungesättigter KW-stoffe unter Ausschlufs von Isomerisationserscheinungen darzubieten. Unters. wird fortgesetzt. (Ber. Dtsch chem. Ges. **34**. 2276—81. 20/7. [5/7.] Moskau. Bakteriolog. Inst. d. chem. Univ.-Lab.) HESSE.

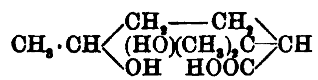
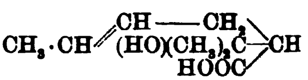
Hans Rupe und **Max Ronus**, *Über Cineolsäure.* (III. Abhandlung; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1129. 3541; C. **1900**. I. 1131; **1901**. I. 318.) Das *Cineol* (I.) wird von Ammoniak und Aminen nur sehr schwer angegriffen, von Halogenwasserstoffsäuren dagegen leicht zu *cis*-Dipentenhydrobromid aufgespalten; im Gegensatz hierzu ist die *Cineolsäure* (II.) gegen Halogenwasserstoffsäuren bei gewöhnlicher

I.  II.

Temperatur sehr beständig. Die aus der Cineolsäure durch Erhitzen mit W. unter Druck entstehende *Cinensäure* [III.; früher (C. **98**. II. 1055) *Cineolensäure* genannt] giebt mit HBr-Eg. die Brom-2-methoäthylol-5-hexansäure-6 (IV.), bezw. bei sehr

III.  IV.

langer Einw. eine leicht zers. dibromierte S. — Von W. und wss. Alkalien wird die S. IV. leicht in eine Dioxysäure V, die Hexanol-2-methoäthylol-5-säure-6 oder Cinogensäure übergeführt; mit alkoh. Kali liefert sie die schon beschriebene Methoäthylol-5-hexen-2-säure-6 (VI.). — Der in Ä. wl. Teil der Spaltungsprodd. der Cineol-

V.  VI. 

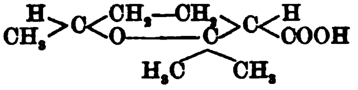
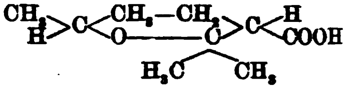
säure mit W., ein dicker, zäher Sirup, bestand zum Teil aus der Dioxysäure V., zum Teil aus den Al- und Fe-Salzen anderer SS. (die Metalle stammten aus dem Email des Autoklaven). — Die Dioxysäure enthält in der δ-Stellung zum Carboxyl eine

Hydroxylgruppe; daſs sie trotzdem unter den Bedingungen der Rk. kein Lakton bildet, ist durch die räumliche Lagerung der Gruppen erklärlich. Wie sich am Modell zeigen läſst, befinden sich COOH u. HO in entfernter, die beiden Hydroxyle dagegen in benachbarter Stellung zu einander. Dem entspricht es, daſs die Dioxysäure beim Destillieren unter vermindertem Druck, sowie beim Erhitzen mit W. auf 150° unter Abspaltung von H_2O in (α-)Cinensäure übergeht; aus diesem Grunde wurde ihr auch der Name „*Cinogensäure*" gegeben. Vielleicht ist diese S. überhaupt das erste Prod. der Cineolsäureaufspaltung, u. erst sekundär bilden sich aus ihr die Cinensäure u. die übrigen Spaltkörper. — Als die oben erwähnten Fe- u. Al-Salze mit Salzsäure zerlegt wurden, nahm der Ä. ein Säuregemisch auf, welches bei sofort ausgeführter Destillation reine α-Cinensäure lieferte. Nachdem die äther. Lsg. jedoch $^1/_2$ Jahr gestanden hatte, gab sie bei der Destillation (α-)Cinensäureäthylester u. ein flüssiges Isomeres der Cinensäure. Die Vff. bezeichnen diese neue S. als *β-Cinensäure* und legen der schon früher beschriebenen den Namen *α-Cinensäure* bei. Die Isomerie beider SS. ist stereochemischer Art; die α-Säure dürfte die *cis*- (VII.), die β-Säure die *trans*-(VIII.)Form sein. Die flüssige S. ist die stabile Modifikation, denn durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 150° geht die α- in die β-Säure über. Durch Aufspaltung des Ringes geben beide Formen Cinogensäure (V.). Die β-Säure ist aus Cineolsäure durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure in relativ guter Ausbeute erhältlich; sie ist identisch mit der Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1132 erwähnten S., von der (irrtümlicher Weise) angenommen wurde, daſs sie dieselbe Verb. sein könnte, welche Wallach und Gildemeister bei der Dest. von Cineolsäure in kleiner Menge erhielten. — Die bisher bekannt gewordene Cineolsäure dürfte, da sie leicht in das Anhydrid übergeht, die *cis*-Form sein; die zugehörige *trans*-S. ist noch nicht aufgefunden worden; beim Erhitzen mit W. könnte sie β-Cinensäure liefern.

Brom-2-methoäthylol-5-hexansäure-6 (IV.) wurde durch 24-stündige Einw. von bei 0° gesättigtem Eg.-HBr auf Cinensäure erhalten u. von unveränderter Cinensäure durch Umkrystallisieren aus Lg. getrennt; zu Sternchen vereinigte Nädelchen aus Ä. + Lg.; F. 97—98°; ll., auſser in Lg.; entfärbt Sodapermanganat erst in einigen Minuten; durch Aufkochen mit W. entsteht die Dioxysäure V., durch Erwärmen mit alkoh. Kali die *Methoäthylol-5-hexen-2-säure-6* (VI.), die nur schlecht krystallisierte und ein Mg-Salz der Formel $(C_9H_{15}O_3)_2Mg + 2H_2O$ lieferte. — *Hexanol-2-methoäthylol-5-säure-6 (Cinogensäure;* V.) fand sich unter den in Ä. wl. Prodd. der Einw. von W. auf Cineolsäure unter Druck u. bildete sich durch einstündiges Kochen der S. IV. mit der berechneten Menge Sodalsg.; glitzernde, sechsseitige Täfelchen, rautenförmige Prismen oder Warzen aus Chlf.; F. 104,5—105°; sll. in W., A., Eg.; zll. in sd. Chlf., Essigester; wl. in Ä., Bzl., Lg.; die Salze, mit Ausnahme des Mg- und Co-Salzes, sind in W. ll. — Mg-Salz, $C_{18}H_{34}O_8Mg + 2H_2O$. Schuppen aus W.; wird bei 130—140° wasserfrei. — Co-Salz, $C_{18}H_{34}O_8Co + 2H_2O$. Rosarotes, atlasglänzendes Krystallpulver (u. Mkr. Nädelchen); wird bei 140° wasserfrei u. ist dann lila gefärbt. — Durch Dest. der Cinogensäure unter vermindertem Druck wurde ein dickflüssiges Öl (Kp_{12}. 135—138°) erhalten, das teilweise krystallinisch erstarrte; es bestand gröſstenteils aus *α-Cinensäure* (VII.), enthielt aber noch als Beimengung ein dickes, unangenehm riechendes Öl (Kp_{11}. 147—155°), das K-Permanganat in Soda kräftig entfärbte und ein Mg-Salz der Zus. $(C_9H_{15}O_3)_2Mg + 2H_2O$ lieferte, welches sich bei 121° unter Gelbfärbung zers. — Durch dreistündiges Erhitzen der Cinogensäure mit W. auf 150—155° entstanden 56% α-Cinensäure.

Entzieht man der zähen M., die man beim Eintrocknen der wss., mit Ä. extrahierten, von der Aufspaltung der Cineolsäure mit W. herrührenden Lsg. erhält, die Cinogensäure mit Essigester, so hinterbleibt ein Gemisch von Al- u. Fe-Salzen, das mit Salzsäure zerlegt u. wiederholt mit Ä. extrahiert wurde. Der Ätherrückstand bestand anfangs ausschlieſslich aus α-Cinensäure, hatte sich aber innerhalb 8 Monaten in eine

M. von honigartiger Konsistenz verwandelt, welche bei der Dest. unter vermindertem Druck nur wenig α-Cinensäure und etwas *α-Cinensäureäthylester*, $C_{11}H_{20}O_3$, lieferte. Leicht bewegliches, wasserklares, nach Orangeblüten riechendes Öl; Kp_{10}. 89—90°; entstand auch aus dem Ag-Salz der S. und Jodäthyl. — Gleichzeitig wurden auch höhersd. Substanzen beobachtet, das charakteristische Prod. war jedoch die *β-Cinensäure* (VIII.); wasserklares Öl; Kp_{12}. 124,5—125° (F. i. D.); zwl. in W., doch hygroskopisch;

VII.  VIII. 

n_D = 1,4486; D^{20}. 1,0438; die elektrische Leitfähigkeit wurde von Labhardt bestimmt. — Ca-Salz, $(C_9H_{15}O_3)_2Ca + 2H_2O$. Büschelförmige, an der Oberfläche der Fl. schimmelpilzartig verwachsene Nädelchen oder auch Sterne, aus W.; l. in 74 Tln. W. von 17° (das amorphe Ca-Salz der α-S. l. sich erst in 460 Tln. W. von 17°). — Cu-Salz, $(C_9H_{15}O_3)_2Cu$. Hell türkisfarbig; amorph. — Die gleiche S. entstand, neben anderen Prodd., durch 3—4-stündiges Erhitzen von Cineolsäure oder α-Cinensäure mit 10°/₀iger Schwefelsäure auf 160—165°, bezw. 150—155°; reagierte mit HBr etwas langsamer als die α-S.; die entstandene Bromoxysäure lieferte mit W. Cinogensäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2191—2206. 20/7. [19/6.] Basel.) Stelzner.

E. Erdmann, *Notiz über Jasminblütenöl.* Der Vf. teilt mit, daſs er seiner Zeit den *Benzylalkohol* im Jasminblütenöl (vergl. DRP. Nr. 122290) durch sein *Diphenylurethan* nachgewiesen habe. Dasselbe wird erhalten durch Erhitzen von Diphenylcarbaminchlorid mit Benzylalkohol und Pyridin auf dem Wasserbade; Nadeln, F. 111°, wl. in h. A. Der Anthranilsäuremethylester (l. c.) wurde aus einem garantiert reinen Präparat, welches durch Extraktion von Jasminblüten mit einem flüchtigen Lösungsmittel in Grasse gewonnen war, isoliert. Demnach ist es ausgeschlossen, daſs dieser Ester sich erst bei der Enfleurage, wie Hesse (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 293; C. **1901**. I. 629) annimmt, bildet. Die Schluſsfolgerungen, welche Hesse (l. c.) aus seinen Verss. zieht, dürften zu weit gehen. Durch dieselben wird keineswegs bewiesen, was Vf. näher erörtert, daſs „Jasminblüten während 24stündiger Enfleurage noch 9 mal soviel Öl produzieren, als sie beim Abpflücken enthielten". — (Ber. Dtsch. chem Ges. **34**. 2281—83. 20/7. [6/7.] Halle a./S. Privat-Lab.) v. Soden.

E. Erdmann und **H. Erdmann**, *Zur Kenntnis des Neroliöles.* Vff. berichtigen die Angabe Walbaum's, daſs ihre Patentanmeldung E. 5958 (s. DRP. Nr. 122290) vom 28. Mai „1899" datiere (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2994; C. **1900**. II. 1274), dahin, daſs dieselbe schon am 28. Mai „1898" eingereicht worden ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2283. 20/7. [6/7.].) v. Soden.

P. Welmans, *Die Farbenreaktionen des Pfefferminzöles.* Vf. berichtigt seine Ansicht, daſs die bekannte Farbenrk. des Pfefferminzöles mit Eg. durch geringe Mengen Cl hervorgebracht werde (S. 299), dahin, daſs diese Rk. vielmehr auf einen Oxydationsvorgang zurückzuführen sei. Nicht nur Cl, sondern auch Br, J, HNO_3, $HgCl_2$, Jodquecksilberchlorid geben blaue, bezw. violette fluoreszierende Färbungen. Die Ggw. von Eg. ist dabei nicht unbedingt nötig. Die von Fiora (Boll. Chim. Farm. **40**. 76; C. **1901**. I. 843) fälschlich auf Esterifizierungsvorgänge zurückgeführte, mit Phenol und Pfefferminzöl erhaltene grünlichblaue Färbung entsteht mit reinem Phenol nicht (erst auf Zusatz eines Tropfens HNO_3). Ebensowenig giebt Menthol, mit oder ohne Eg., auf Zusatz oben genannter Reagenzien Farbenrkk. — (Pharm. Ztg. **46**. 591—92. 24/7. Köln.) v. Soden.

F. Ullmann und **Jean Bielecki**, *Über Synthesen in der Diphenylreihe.* Durch

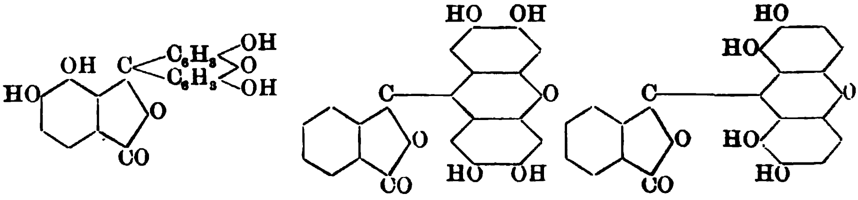
Erhitzen von aromatischen Halogennitroverbb. mit Kupferpulver („Kupferbronze", vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1878; C. **96**. II. 538) erhält man leicht und glatt Diphenylderivate; die Rk. tritt auch dann ein, wenn die Nitrogruppe dem Halogen nicht benachbart steht, ist aber in diesem Falle auf die Jodnitroverbb. beschränkt. Überhaupt läfst sich das Jod durch Kupfer besonders leicht herausnehmen, denn die analoge Umsetzung erfolgte auch beim Jodbenzol, -toluol, -naphtalin u. s. w. Die Rk. vollzieht sich bei Temperaturen von etwa 180—260°; bei Körpern mit leicht beweglichen Halogenatomen mufs die Heftigkeit der Einw. durch Verdünnen mit Nitrobenzol oder Zufügen von Sand gemildert werden. — Das von TÄUBER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 197) bereits beschriebene *2,2'-Dinitrodiphenyl*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, bildete sich zu 76% der Theorie, als 5 g *o-Bromnitrobenzol* im Schwefelsäurebade auf 200° erwärmt und dann 3 g Kupferbronze in kleinen Portionen unter beständigem Durchrühren der M. mit dem Thermometer eingetragen wurden. — Für die Darst. in gröfserem Mafsstabe wurden 30 g *o-Chlornitrobenzol* mit 50 g Sand auf 200—210° erhitzt und dann 30 g Kupfer so langsam eingetragen, dafs die Temperatur 250° nicht überstieg (oberhalb 260° zers. sich die Schmelze unter teilweiser B. von *Carbazol*); schliefslich wurde noch $^1/_2$ Stunde auf 240—245° erhitzt und das Prod. dann mit A. oder Bzl. extrahiert. — m-Chlor- und m-Bromnitrobenzol wurden vom Kupfer nicht verändert, *m-Jodnitrobenzol* (Kp. 278°) lieferte bei 220—225° dagegen leicht *3,3'-Dinitrodiphenyl*, $C_{12}H_8O_4N_2$; gelbe, sternförmig gruppierte Nadeln aus Toluol; F. 200°; ll. in w. Bzl., Eg.; schwerer l. in A. (vgl. BRUNNER, WITT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1028). — *4,4'-Dinitrodiphenyl*, $C_{12}H_8O_4N_2$, aus *p-Jodnitrobenzol* [Kp_{724}. 287° (korr.)] und Cu bei 220—235° gewonnen; gelbe Nadeln aus Toluol; F. 237° (FITTIG: 233°); wl. in A.; etwas leichter l. in Bzl. — *2,2'4,4'-Tetranitrodiphenyl*, $(NO_2)_2C_6H_3 \cdot C_6H_3 \cdot (NO_2)_2$, bildete sich durch 1-stündiges Kochen von *4-Chlor-* oder *4-Brom-1,3-dinitrobenzol* mit Cu in Nitrobenzol; es entstand auch, als 10 g *Diphenyl* in 60 g Salpetersäure unter Wasserkühlung eingetragen und die rote Lsg., aus der sich Krystalle von 4-Nitrodiphenyl abschieden, mit schwach rauchender Schwefelsäure (3—4% SO_3) versetzt wurde. Gelbliche Prismen aus Bzl.; F. 163°; wl. in A., Ä.; ll. in h. Eg., Bzl. — Durch Eintragen von 10 g *m-Jodnitrobenzol* in 40 g Salpetersäure der D. 1,5 und Zufügen konz. Schwefelsäure, bis die Fl. gelb geworden ist, erhält man innerhalb 24 Stunden *4-Jod-1,2-dinitrobenzol*, $(NO_2)_2C_6H_3J$; gelbe Krystalle aus A.; F. 74,5°. — Reagiert, im Gegensatz zur analogen Chlor- und Bromverb., mit Kupfer bei 230 bis 250° unter B. von *3,3',4,4'-Tetranitrodiphenyl*, $C_{12}H_6O_8N_4$; gelbe Prismen aus A.; F. 186°; ll. in Eg., Bzl.; etwas schwerer l. in A., Ä.; fast unl. in Lg. — Bei der Kondensation des *Pikrylchlorids*, $(NO_2)_3C_6H_2Cl$, mit Kupfer mufs Nitrobenzol oder Toluol als Verdünnungsmittel hinzugefügt werden (in einem Falle, als das Toluol etwas feucht war, trat als Nebenprod. *1,3,5-Trinitrobenzol*, $C_6H_3(NO_2)_3$, auf; Blättchen; F. 121°); als die Reagenzien trocken erhitzt wurden, erfolgte bei ca. 127° eine heftige Explosion. Das *2,2',4,4'6,6'-Hexanitrodiphenyl*, $(NO_2)_3C_6H_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3$, scheidet sich aus Toluol in bräunlichen, dicken Krystallen ab, die $^1/_2$ Mol. Toluol enthalten (entweicht bei 140°) und bei 238° schm.; wl.; Lsg. in konz. Schwefelsäure gelb, in A. + etwas Ammoniak oder Ätznatron rot; durch Stofs oder Schlag nicht zur Explosion zu bringen. — Die 1,4-Dihalogen-2-nitrobenzole reagieren nur mit dem in o-Stellung zur NO_2-Gruppe befindlichen Halogenatom. — *4,4'-Dichlor-2,2'-dinitrodiphenyl*, $NO_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$, aus *1,4-Dichlor-2-nitrobenzol* und Kupfer bei 240°; gelbliche Krystalle aus A., F. 136°; gut l. in w. A., Bzl.; wl. im Lg. — *4,4'-Dibrom-2,2'-dinitrodiphenyl*, $C_{12}H_6O_4N_2Br_2$, aus *1,4-Dibrom-2-nitrobenzol* und Cu bei 190—225°; gelbe Nadeln aus A., F. 138°; ll. in Bzl., A.; wl. in Lg.

Die *Bromnitrobenzoësäuren* liefern mit Kupfer nur ihre Cu-Salze; die *Ester* dagegen reagieren recht glatt unter B. von nitrierten Diphenyldicarbonsäureestern. — Die als Ausgangsmaterial dienenden Ester liefsen sich durch Einleiten von HCl in

die sd. alkoh. Lsg. der SS. gewinnen. — *2-Brom-5-nitrobenzoësäuremethylester*, $NO_2 \cdot C_6H_3Br \cdot COOCH_3$. Glänzende Nadeln aus Methylalkohol; F. 82°; unl. in k. W.; ll. in A., Ä., Bzl. — Gab mit Cu bei 180—220° den *4,4'-Dinitrodiphenyl-2,2'-dicarbonsäuredimethylester*, $CH_3O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot (NO_2)C_6H_3 \cdot COOCH_3$, welchen SHADWELL aus der *p,p'-Dinitrodiphensäure*, $(NO_2)(HOOC)C_6H_3 \cdot C_6H_3(COOH)(NO_2)$, bereits dargestellt hat; gelbe kleine Prismen aus Methylalkohol; F. 177°; gab durch $^1/_2$-stündiges Kochen mit konz. Schwefelsäure und etwas W. die freie S. $C_{14}H_8O_8N_2$, gelbliche Nadeln (aus W.) vom F. 248°. — *4-Brom-3-nitrobenzoësäuremethylester*, $C_8H_6O_4NBr$. Glänzende Nadeln aus Methylalkohol; F. 104°; unl. in W.; wl. in Lg., sonst ll. — Reagierte mit Cu bei 170—185° unter B. von *2,2'Dinitrodiphenyl-4,4'-dicarbonsäuredimethylester*, $C_{16}H_{12}O_8N_2$; gelbe Prismen aus Methylalkohol; F. 159—160°; ll. in Eg. Bzl.; schwerer l. in A.; fast unl. in Ä., Lg. — *4-Chlor-3,5-dinitrobenzoësäuremethylester*, $(NO_2)_2C_6H_2Cl \cdot COOCH_3$. Gelbliche Nadeln aus Methylalkohol; F. 175°; wl. in W., sonst ll. — Ergab durch Kochen mit Cu in Nitrobenzol den *2,2',6,6'-Tetranitrodiphenyl-4,4'-dicarbonsäuredimethylester*, $CH_3OOC \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot (NO_2)_2C_6H_2 \cdot COOCH_3$; Nadeln aus wenig Bzl.; F. 173°; wl. in A.; fast unl. in Lg. — Das *α-Jodnaphtalin* wird von Kupferbronze bei 260—285° zu 74% der Theorie in *1,1'-Dinaphtyl*, $C_{10}H_7 \cdot C_{10}H_7$, übergeführt; Blättchen aus A.; F. 155° (korr.); l. in k. Bzl., sd. Lg. (LOSSEN, LIEBIG's Ann. **141**. 79). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2174—85. 20/7. [1/6.] Univ.-Lab. Genf.) STELZNER.

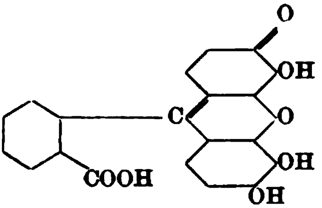
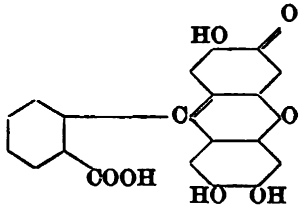
C. Liebermann, *Über Dioxyfluorescein.* Wie bekannt, färben Fluorescein und Eosin oxydische Beizen nicht an; letztere Eigenschaft fand sich dagegen bei dem zwei Hydroxyle in o-Stellung enthaltenden Dioxyfluorescein der Formel (I.), welches aus Norhemipinsäure, $(HO)_2^{3,4}C_6H_2(COOH)_2^{1,2}$, erhältlich ist. Weit leichter zugänglich als letztere Verb. ist das isomere *Dioxyfluorescein* (II.) oder (III.), welches man

I. II. III.



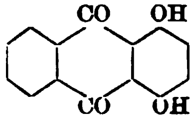
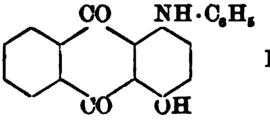
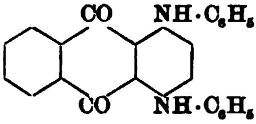
aus Oxyhydrochinon, $C_6H_3(OH)_3^{1,2,4}$, (THIELE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1247; C. **98**. II. 31) und Phtalsäureanhydrid nach BAEYER's Vorschrift, sowie durch kurzes Erhitzen von 10 Tln. Oxyhydrochinontriacetat mit 7 Tln. Phtalsäureanhydrid u. 4 Tln. konz. Schwefelsäure auf 145° erhält. In letzterem Falle tritt als Nebenprod. ein in A. unl. Farbstoff auf, der sich in Alkali mit blauer Farbe l. und durch vorsichtiges Erwärmen des Dioxyfluoresceïns mit konz. Schwefelsäure direkt erhältlich ist; vielleicht stellt er das zugehörige Cöruleïn dar. — Das neue Dioxyfluoresceïn, $C_{20}H_{12}O_7$, scheidet sich aus A. + W. in goldgrün schimmernden, mkr. Blättchen ab, deren alkoh. Lsg. stark gelbgrün fluoresziert; Alkalien l. mit kirschroter, konz. Schwefelsäure mit kanariengelber Farbe (Beweis, dafs nicht etwa Purpurin [1,2,4-Trioxyanthrachinon] entstanden ist). Ungebeizte Wolle u. Seide werden orange, Thonerdebeizen leuchtend orange, Eisenbeizen lebhaft violett, Chrombeizen rosenrot ohne Fluoreszenz angefärbt. Die enstehenden Nüancen sind sehr schön u. auch seifenecht, so dafs der Farbstoff, falls das Oxyhydrochinon billiger zu beschaffen wäre, in der Technik Verwendung finden könnte. Das Anfallvermögen des neuen Dioxyfluoresceïns auf Beizen ist so grofs, dafs, wenn man oberhalb 50—60° zu färben versucht, auch der weifse Grund des Stoffes mit angefärbt wird. Das gleiche gilt für das *Galleïn*,

für welches ORNDORFF und BREUER neuerdings (Amer. Chem. J. 23. 429; C. 1900. II. 99) die chinoide Formel (IV.) vorgeschlagen haben. Vielleicht ist die starke

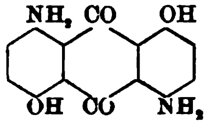
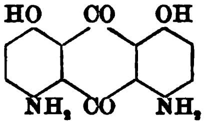
IV.  V. 

Färbekraft des Dioxyfluoresceïns deshalb ebenfalls besser durch eine chinoide Formel (z. B. V.) statt durch eine laktonartige (II. und III.) wiederzugeben. — Von Essigsäureanhydrid + Na-Acetat wird das Dioxyfluoresceïn in eine Tetracetylverb., $C_{28}H_{20}O_{11}$, übergeführt; gelbliche, mkr. Prismen; F. 264° unter Zers.; wl. in A., leichter l. in h. Eg.; die alkoh. Lsg. fluoresziert nicht; k. verd. Natronlauge ist in der Kälte ohne Einw.; h. alkoh. Kali verseift sofort, wobei sich die Fl. rot färbt. — Mit Brom in Eg. reagiert das Dioxyfluoresceïn langsam unter B. eines *Dioxyeosins* (wahrscheinlich ein Dibromdioxyfluoresceïn); grüngoldige, mkr. Prismen aus Eg.; die alkal. Lsgg. sind rot gefärbt; färbt Beizen röter an als die nicht bromierte Verb. — Das Dioxyfluoresceïn aus Oxyhydrochinon hat auch W. FEUERSTEIN dargestellt, welcher hierüber demnächst publizieren wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 2299—2303. 20/7. [8/7*.] Organ. Lab. d. Techn. Hochsch. Berlin.) STELZNER.

A. Buntrock, *Über die neuesten Fortschritte der Chemie der Alizarinfarben.* Die Erfahrungen, welche man den Derivaten des Anthrachinons machte, führten zu der LIEBERMANN-KOSTANECKI'schen Regel, dafs als Farbstoffe nur die Hydroxylderivate desselben brauchbar sind, welche zwei Hydroxylgruppen in 1,2-Stellung („Alizarinstellung") enthalten. Neuerdings sind nun aber auch vorzügliche Anthrachinonfarbstoffe bekannt geworden, welche dieser Regel nicht mehr gehorchen. So entstehen z. B. aus dem Chinizarin (I.), welches selbst als Farbstoff unbrauchbar ist,

I.  II.  III. 

durch Einw. von aromatischen Aminen Körper von dem Typus II und III, deren Sulfosäuren beide ausgezeichnete Farbstoffe sind, erstere sogar noch ein ausgesprochener Beizenfarbstoff. Das gleiche gilt von den Sulfosäuren des Diamido-

IV.  V. 

chrysazins (IV.) und des Diamidoanthrarufins (V.). (Rev. gén. d. Mat. color. 1901. 99—101; Sep. f. Vf.) MUHLERT.

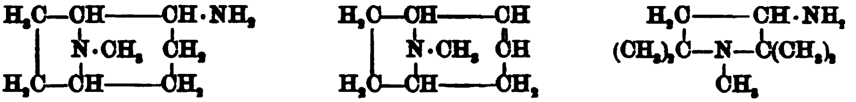
H. Pauly u. **A. Schaum**, *Über Aminopyrrolidine.* [III. *(Vorläufige) Mitteilung über Pyrrolin- und Pyrrolidinderivate aus Triacetonamin;* vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 2000; 33. 919; C. 99. II. 368; 1900. I. 977.] Das *β-Amino-α,α'-tetramethylpyrrolidin* (I.; l. c.) zeigt mit dem p-Aminotrimethylpyridin (II.; HARRIES, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 521; C. 96. I. 859; LIEBIG's Ann. 294. 336), als dessen

niedriges Ringhomologes es aufzufassen ist, die gröfste Ähnlichkeit. Gleich dem letzteren vereinigt es sich — den Fettaminen analog — mit CO_2 zu einem Carbaminat, giebt mit Chlf. + Kalilauge kein Isonitril und mit N_2O_3 keine Diazoverb. Während jedoch die p-Aminotrimethylpiperidine durch N_2O_3 in die zugehörigen Hydroxylderivate (Vinyldiacetonalkamine) übergeführt werden, entsteht aus der Base I. durch N_2O_3 *α,α'-Tetramethylpyrrolin* (III.), in ähnlicher Weise, wie sich nach

I. II. III.

Willstätter und Müller (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2655; C. **98**. II. 112) aus Isotropylamin (IV.) Tropidin (V.) bildet. — Wie die *α*-Form der Base II., liefert

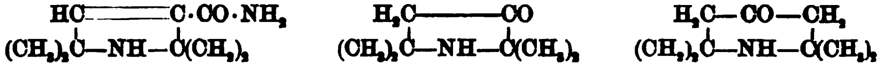
IV. V. VI.

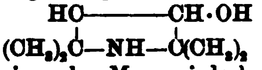


auch das *β*-Amino-*α,α'*-tetramethylpyrrolidin mit CS_2 zwei isomere Thiocarbaminate (F. 142—144°, bezw. 170°). — Auch das *β-Amino-N-methyl-α,α'-tetramethylpyrrolidin* (VI.), welches aus dem früher beschriebenen N-Methyltetramethylpyrrolidincarbonsäureamid nach der Hofmann'schen Rk. gewonnen wurde und eine eisartige M. vom F. 40° und dem Kp. 190° bildet, gab zwei verschiedene Thiocarbaminate (F. 103°, bezw. 172°). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2287—89. 20/7. [6/7.] Univ.-Lab. Basel u. Bonn.) Stelzner.

H. Pauly u. C. Boehm, *Über das β-Ketotetramethylpyrrolidin.* [IV. *(Vorläufige) Mitteilung über Pyrrolin und Pyrrolidinderivate aus Triacetonamin;* vgl. das voranstehende Ref.] Bei der Einw. von K-Hypobromit auf *α,α'*-Tetramethylpyrrolin-*β*-carbonsäureamid (I.; Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2000; C. **99**. II. 368) entsteht nicht das zugehörige Amin, sondern es bildet sich unter Abspaltung von NH_3 und Aufnahme von H_2O das *β-Keto-α,α'-tetramethylpyrrolidin (Tetramethyl-β-pyrrolidon,* II.). Fl.; Kp. 175°; mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig; verhält sich dem Triacetonamin (III.) sehr ähnlich. Da letztere Base mit Brom das symm. *β,β'*-Dibromtri-

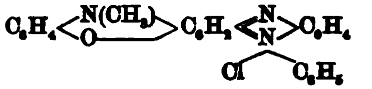
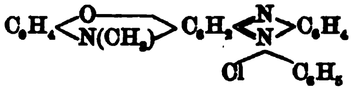
I. II. III.



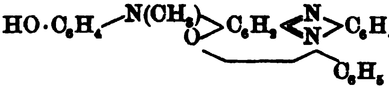
acetonamin liefert, welches sich mit NH_3 zu dem Amid (I.) umsetzt, so ist auf diesem Wege der Abbau des Triacetonamins zu seinem niederen Ringhomologen, dem Tetramethyl-*β*-pyrrolidon, gelungen. — Die Salze des letzteren sind in W. ll.; mit N_2O_3 liefert es eine *Nitrosoverb.*, $C_8H_{14}O_2N_2$ (verfilzte, blafsgelbe Nadeln; F. 75,5—76°), mit KCN das leicht zers. *Cyanhydrin*, $C_9H_{16}ON_2$ (mkr. Täfelchen; F. 138°; in W. fast unl.) und mit $NH_2 \cdot OH$ das *Oxim* $C_8H_{16}ON_2$ (rautenförmige Täfelchen oder schräg abgeschnittene Prismen; F. 172°), welches von Na und A. zum *β-Amino-α,α'-tetramethylpyrrolidin* (vgl. das voranstehende Ref.) reduziert wird. — Bei der Einw. von Na-Amalgam ergiebt das Tetramethyl-*β*-pyrrolidon das *β-Oxy-α,α'-tetramethylpyrrolidin,*  (rechtwinkelige Tafeln; F. 71°; $Kp_{11,5}$. 90 bis 91°), in überwiegender Menge jedoch eine *Base* $C_8H_{19}ON$ (zentrisch gruppierte Prismen; F. 26°; $Kp_{11,5}$. 87,8—88°), die wahrscheinlich unter Aufspaltung des Pyrrolidinringes entstanden ist. Durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Chlorhydrate in

Aceton ließen sich die beiden Basen leicht trennen. — Der Benzoësäureester der hydroxylierten Base ist, gleich dem Eucain B, ein kräftiges, lokales Anästheticum, der Mandelsäureester ein, wenn auch nur schwaches, Mydriaticum. Die hier zu Tage tretende Ähnlichkeit von Pyrrolidin- und Piperidinderivaten auch im physiologischen Verhalten wird ferner dadurch erläutert, daß nach HILDEBRANDT *Pyrrolidin* u. *Piperidin* im tierischen Organismus fast gleiche Wirkungen ausüben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2289—91. 20/7. [6/7.] Univ.-Lab. Basel u. Bonn.) STELZNER.

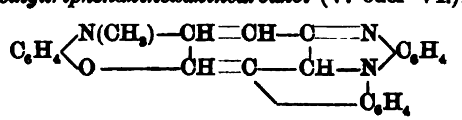
Emil Diepolder, *Über die Base aus N-Methyltriphenoxazinphenylazoniumsalzen (N-Methyltriphenazinoxazinoarbazol)*. Aus N-Methylphenoxazin-o-chinon u. o-Aminodiphenylaminchlorhydrat hat der Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3526; C. **1900**. I. 291) das *N-Methyltriphenoxazinphenylazoniumchlorid* (I. oder II.) erhalten, das durch

I.  II. 

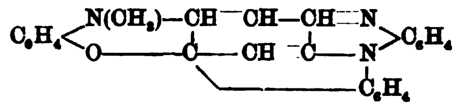
Reduktion mit $SnCl_2$ + HCl (oder Zinkstaub + Eg.) eine grünliche Leukoverb. ergiebt, welche sich schon beim Auswaschen wieder zum Farbstoff oxydiert. Mit besserer Ausbeute als das Chlorid erhält man das *Nitrat*, $C_{25}H_{18}ON_3 \cdot NO_3$, durch Fällen der Lsg. des ersteren mit Salpeter + etwas verd. Salpetersäure; goldglänzende Nadeln mit $2H_2O$ aus 80 Tln. W.; die bei 100—112° wasserfrei werden. Aus der wss. Lsg. des Nitrats fällt Natronlauge violette, metallisch grün glänzende Flocken, während das rote Filtrat sehr kleine Mengen *Methyl-o-aminophenol*, $CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$, *Oxyaposafranon* (III.; O. FISCHER, HEPP, LILBIG's Ann. **262**. 252) u. *o-Oxy-N-methylanilinoaposafranon* (IV.) enthält. Letzteres scheidet sich aus Bzl.-A. in

III. IV. 

braunen, grünlich schimmernden Nadeln vom F. 240° ab; Lsg. in konz. Schwefelsäure grün, beim Verd. mit W. rot (Analogie mit Anilinoaposafranon; O. FISCHER, HEPP, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2287); die rote Färbung geht bald, unter Rückbildung des Azoniumsalzes, in violettblau über; diese Umwandlung kann auch durch andere Säuren, selbst Essigsäure, bewirkt werden. — Die oben erwähnten violetten Flocken sind das *N-Methyltriphenazinoxazinoarbazol* (V. oder VI.); dasselbe ist aus

V. 

dem primär entstehenden Ammoniumhydroxyd durch Wanderung der OH-Gruppe an ein Kohlenstoffatom des mittleren Kerns und Anhydrisierung des so entstandenen Carbinols mit einem H-Atom der N-Phenylgruppe hervorgegangen. Das Carbazolderivat wird durch Sublimieren oder Umkrystallisieren aus Benzoëester in bronze-

VI. 

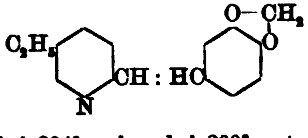
glänzenden Nadeln, aus Nitrobenzol oder Benzol in grünglänzenden Nadeln erhalten; schm. noch nicht bei 330°; l. in 25 Teilen sd. Nitrobenzol, 30 Teilen Benzoëester, 200 Teilen Bzl. mit violettstichigroter Farbe; die mit Lg. versetzte Bzl.-Lsg. fluoresziert siegelrot; Lsg. in Eg. violettblau mit roter Fluoreszenz; Lsg. in konz. Schwefel-

säure blau, nach Zusatz von W. violettblau mit roter Fluorescenz. — Chlorhydrat, $C_{25}H_{18}ON_2Cl + 2H_2O$. Grünglänzende Nadeln. — Pt-Salz, $(C_{25}H_{18}ON_2Cl)_2PtCl_4$. Blaue, in W. unl. Flocken. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2272—76. 20/7. [25/6.] Privatlab. Regensburg.) STELZNER.

C. Schuyten, *Über die Konstitution der metallischen Salipyrine.* Entgegnung an ED. BOURGEOIS. Vf. kann die Gründe, die gegen seine Formeln (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **37**. 135; C. **99**. II. 38) von BOURGEOIS (Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 451; C. **1900**. I. 201) erhoben wurden, nicht für beweisend erachten und hält die von ihm aufgestellten Strukturschemen, auch die für das *Eisenantipyrinsalicylat*, aufrecht. (Bull. de l'Assoc. Belge des Chimistes **15**. April—Mai 1901. [Juni 1900.] Antwerpen. Privat-Lab.) ROTH.

A. B. Griffiths u. **N. J. Bluman**, *Die stickstoffhaltigen Basen im rumänischen Petroleum.* Ein von den Vff. neuerdings untersuchtes rumänisches Petroleum, D^{15}. 0,8445, hatte folgende Zus. Bzn. 10,65%, Lampenöl I. Qual. 61,20%, II. Qual. 20,08%, Paraffin 2,83%, Koks und Verlust 5,24%. In einem anderen Petroleum fanden Vff. eine geringe Menge einer stickstoffhaltigen basischen Verb. vom Geruch des *Pyridins*, die durch naszierenden H in Piperidin überging. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 725—26. 20/7. London. Lab. d. Pharmazieschule von Brixton.) DÜSTERBEHN.

Hermann Bach, *Über die Einwirkung des Aldehydkollidins auf substituierte aromatische Aldehyde. — Ein Beitrag zur Kenntnis des Phenyl-α-pikolylalkins.* Aus zahlreichen Arbeiten LADENBURG's und seiner Schüler geht hervor, daſs Basen vom Typus des Pikolins sich mit Aldehyden je nach den Versuchsbedingungen zu Stilbazolen, $C_5H_4N \cdot CH : CH \cdot R$, oder zu Alkinen, $C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot R$, kondensieren lassen. — Der Vf. hat das *Aldehydkollidin (α-Methyl-β'-äthylpyridin)*, $C_2H_5 \cdot C_5H_3N \cdot CH_3$, welches vor kurzem von CASTNER (S. 355) mit o-Nitrobenzaldehyd vereinigt wurde, mit Piperonal, sowie m- und p-Nitrobenzaldehyd in Rk. gebracht; ferner untersuchte er das Phenyl-α-pikolylalkin aus α-Pikolin und Benzaldehyd (ROTH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3478; C. **1901**. I. 326) etwas näher. — Durch zehnstündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen Aldehydkollidin und Piperonal mit einer Spur $ZnCl_2$ auf 230—250° erhält man ein braunes, schmieriges, mehr oder minder verharztes Prod., aus welchem sich nur sehr kleine Quantitäten *3,4-Methylendioxy-β'-äthyl-α-stilbazol* (I.) gewinnen lassen. Seidenglänzende Nadeln aus A., F. 92°; ll. in A., Ä., Chlf.; unl. in W. — Chlorhydrat, $C_{16}H_{15}O_2N \cdot HCl$. Hellgelbe Krystalle aus A. + Ä.; schwärzt

I. 

II. $C_2H_5 \cdot C_5H_3N \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$

III. $C_2H_5 \cdot C_5H_3N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$

sich bei 204°; schm. bei 209° unter Zers. — Hg-Doppelsalz, $C_{16}H_{15}O_2N \cdot HCl \cdot HgCl_2$. Gelbe Nadeln aus Salzsäure; bräunt sich bei 160°; schm. bei 200°; unl. in Ä., Bzl., k. W.; swl. in A., h. W. — Pt-Salz, $(C_{16}H_{15}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelber, krystallin. Nd., F. 192° unter Zers.; unl. in h. W., A., Bzl.; swl. in Ä., Chlf., Salzsäure. — Mit sehr guter Ausbeute erhält man das *m-Nitro-β'-äthylstilbazol* (II.) durch 8—10-stündiges Erhitzen von 8 g Aldehydkollidin; 10 g m-Nitrobenzaldehyd u. 2 g $ZnCl_2$ auf 160°; glänzende Blättchen aus Ä., F. 66°; swl. in W. — Chlorhydrat, $C_{15}H_{14}O_2N_2 \cdot HCl$. Hellgelbe, seidenglänzende Nädelchen aus W., F. 194°; unl. in Ä.; l. in A.; wird von W. teilweise dissociiert. — Pt-Salz, $(C_{15}H_{14}O_2N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Hautfarbiger, krystallin. Nd., F. 178°; swl. — Au-Salz, $C_{15}H_{14}O_2N_2 \cdot HAuCl_4$. Gelber, krystallin. Nd., F. 176°; wird durch Erhitzen mit W. ziegelrot. — Bromhydrat. Krystalle aus

A.; zers. sich oberhalb 135°; fast unl. in k. W.; in A. mit intensiv gelber Farbe zll. — Dichromat, gelber, krystallin. Nd. aus W., F. 103—104°; l. in A. — Pikrat, $C_{16}H_{14}O_2N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Intensiv gelbe Nadeln aus Aceton, F. 220°; swl. — Durch Hinzufügen von Brom zur wss. Lsg. des Chlorhydrats fällt das *m-Nitro-β-äthylstilbazoldibromid* als gelblichweißer, pulveriger Nd. aus, der sich alsbald in eine rötliche Schmiere verwandelt.

Aus den bisherigen Unterss. über die Kondensation von Pikolinbasen mit substituierten aromatischen Aldehyden scheint als Regel zu folgen, dafs die o-substituierten Aldehyde im allgemeinen zur B. von Alkinen, die m-substituierten Aldehyde zur B. von Stilbazolen geneigter sind. Um das Verhalten auch der p-Verbb. kennen zu lernen, wurde deshalb der p-Nitrobenzaldehyd mit dem Aldehydkollidin kondensiert. Derselbe ergab, ähnlich dem o-Nitroderivat, eine viel gröfsere Ausbeute an Alkin, als an Stilbazol. — 8 g Aldehydkollidin, 10 g p-Nitrobenzaldehyd u. 10 g W. lieferten, 10 Stdn. auf 150° erhitzt, mehr als 70°/₀ der Theorie an *p-Nitrophenyl-β'-äthyl-α-methylpyridylalkin* (III.); silberglänzende Blättchen aus A., F. 147°; unl. in k. W.; zwl. in Ä.; ll. in h. A.; sll. in Bzl., Chlf., Aceton. — Chlorhydrat, $C_{15}H_{16}O_3N_2 \cdot HCl$. Gelbe Nädelchen aus h. W., F. 103°; l. in A. — Hg-Doppelsalz, $C_{15}H_{16}O_3N_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2$. Hellgelber Nd.; färbt sich bei 166° schwarz, schm. bei 175—180°. — Pt-Salz, $(C_{15}H_{16}O_3N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Hautfarbig, F. 141°; wl. — Bromhydrat. Gelber, krystallin. Nd. — Rhodanat und Pb-Salz. Dunkelgelbe, krystallin. Ndd. — Pikrat, $C_{15}H_{16}O_3N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Monokline Prismen aus Ä. + A., F. 126°; ll. in A.

Die Ausbeute aus *Phenyl-α-pikolylalkin*, $C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, wird eine bessere, wenn man länger u. höher (auf 150—160°) erhitzt, als Roth (l. c.) angegeben hat. Die Base reinigt man durch Übergiefsen mit viel W., wodurch das unveränderte α-Pikolin entfernt wird und das Prod. erstarrt; dann wird das Alkin aus W. umkrystallisiert oder in das *d*-Tartrat, $C_{13}H_{13}ON \cdot C_4H_6O_6 + 2H_2O$, übergeführt. Letzteres Salz scheidet sich aus W. in Nädelchen oder kugeligen Aggregaten ab, die bei 150° noch nicht wasserfrei werden u. bei 171° schm.; zwl. in k. W., A. — Die aus dem Salz abgeschiedene Base war optisch inaktiv; es liegt, da sie ein asymm. C-Atom (dasjenige der Alkingruppe) enthält, demnach ein Fall von partieller Racemie vor. — Verss., das o- und p-Nitrophenyl-β'-äthyl-α-methylpyridylalkin zu spalten, verliefen ebenfalls resultatlos. — Das α-Stilbazol, $C_5H_4N \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, giebt durch Reduktion mit Na + A. nach Baurath (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 822) α-Stilbazolin, $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Als das Phenyl-α-pikolylalkin in gleicher Weise behandelt wurde, entstand ein Gemisch von Basen, welches kleine Mengen α-Pikolin und *α-Stilbazol* (F. 87°) enthielt, jedoch weit überwiegend aus *α-Stilbazolin* bestand. Farbloses Öl; Kp. 277—278°. — Bromhydrat, $C_{13}H_{19}N \cdot HBr$. Faserig-krystallin. M. aus Bzl.; F. 173°; ll. in A.; zl. in h. W., Bzl.; unl. in Ä., Lg. — Während sich α-Stilbazol nicht nitrieren läfst, war das zugehörige Alkin durch rauchende Salpetersäure in das bereits von Roth beschriebene *o-Nitrophenyl-α-pikolylalkin*, $C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, vom F. 137° überführbar. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2223—37. 20/7. [26/6.] Chem. Inst. d. Univ. Breslau.) Stelzner.

A. Eibner u. E. Simon, *Zur Konstitution des p-Toluchinophtalons.* In gleicher Weise wie A. Eibner und O. Lange die Konstitution des Chinophtalons ermittelt haben (Liebig's Ann. **315**. 305; C. **1901**. I. 948), zeigen Vff., dafs auch dem p-Toluchinophtalon die unsymmetrische Formel zukommt. Besonders beweisend sind auch in diesem Falle die Rkk. mit Anilin und Ammoniak, sowie die Kondensation von Phtalimid mit p-Toluchinaldin; aus der Existenz zweier isomerer Ammoniakderivate des p-Toluchinophtalons folgt mit Sicherheit dessen asymmetrische Konstitution, ferner deutet der Umstand, dafs aus Phtalimid das bedeutend beständigere *(β)* der beiden Toluchinophtaline erhalten wird, darauf hin, dafs Phtalimid symmetrisch gebaut sein mufs.

p-Toluchinophtalon, $C_{18}H_{13}O_2N$. B. ohne Anwendung von $ZnCl_2$ wie beim Chinophtalon; goldgelbe Nadeln (aus sd. A.), F. 231—232°, bei höherer Temperatur sublimierend; ll. in Bzl. u. Aceton, sll. in Chlf., l. in H_2SO_4 mit blutroter Farbe. Giebt mit Alkoholaten rote Salze. — *Monobrom-p-toluchinophtalon*, $C_{18}H_{12}O_2NBr$. B. beim Bromieren des Phtalons in verd. Eisessiglsg. mittels 2 Atomen Br bei gewöhnlicher Temperatur; licht ockergelbe, in dünner Schicht farblos erscheinende, sechseckige Blättchen oder Prismen (aus Bzl. + PAe.), F. 159—160°. Geht beim Kochen der alkoh. Lsg. langsam in das Phtalon, auf Zusatz von NaOH zur alkoh. Lsg. in das rote Na-Salz desselben über. — *Tribrom-p-toluchinophtalon*, $C_{18}H_{13}O_2NBr_2$. B. aus 1 Mol. p-Toluchinophtalon und 3 Atomen Br in Chlf.-Lsg.; orangerote Prismen mit violettem Flächenschimmer, F. 233—234° (Zers.). Liefert beim Zusammenreiben mit h. W. oder k. A. Monobrom-p-toluchinophtalon, das auf Zusatz von 2 Atomen Br in Chlf. wieder in das Tribromid übergeht.

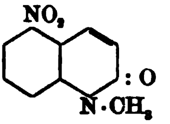
Gegen Stickstoffdioxyd und salpetrige S. ist p-Toluchinophtalon in Eisessiglsg. viel unbeständiger als Chinophtalon. Ersteres Agens scheint den Farbstoff völlig zu zerstören, bei Anwendung des letzteren entsteht wahrscheinlich ein Gemisch eines Mono- mit einem Dinitroderivat, das beim Umkrystallisieren aus A. reines *Mononitro-p-toluchinophtalon*, $C_{18}H_{12}O_4N_2$, dunkelgelbe Prismen, F. 132°, liefert.

Anilderivat des p-Toluchinophtalons (I.). B. beim allmählichen Eintragen von 5 g wasserfreiem $AlCl_3$ in eine bei Wasserbadwärme bewirkte Lsg. von 5 g Phtalon und 3 g Anilin in 50 g Bzl.; granatrote Nädelchen (aus Chlf. + A.), F. 233°. Wird durch verd. HCl leicht wieder in das Phtalon zurückverwandelt. — *p-Tolu-α-chinophtalin* (II.). B. beim Erhitzen (2 Tage) von p-Toluchinophtalon mit alkoh. NH_3 in geschlossenen Röhren auf etwa 200°; ziegelrote Nadeln (aus h. A.), F. 270—271°. Liefert beim Erhitzen mit konz. HCl das Phtalon, mit Anilin das Anilderivat des p-Toluchinophtalons, F. 233°. — *p-Tolu-β-chinophtalin* (III.). B. Man schmilzt je

I.	II.	III.
$C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}C:CH\cdot C_9H_5N\cdot CH_3\\ O\\ C:N\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}\rangle$	$C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}C:CH\cdot C_9H_5N\cdot CH_3\\ O\\ C:NH\end{smallmatrix}\rangle$	$C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}C:CH\cdot C_9H_5N\cdot CH_3\\ NH\\ CO\end{smallmatrix}\rangle$

10 g p-Toluchinaldin u. $ZnCl_2$ und trägt in die Schmelze, ohne daſs die Temperatur über 200° steigt, 9 g Phtalimid ein; gieſst man die Lsg. des Reaktionsprod. in konz. H_2SO_4 in W. ein, so scheidet sich das Sulfat des Phtalins ab, das durch NaOH zerlegt wird. Goldglänzende Blättchen (aus A.), F. 209°. Bleibt im Gegensatze zum α-Phtalin beim Kochen mit konz. HCl unverändert; beim Erhitzen (5—6 Stunden) auf 150° bildet sich jedoch das Phtalon zurück. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2303 bis 2311. 20/7. [8/7.] München. Organ.-chem. Lab. d. techn. Hochschule.) HELLE.

Herman Decker, *Bildung von ana-Nitrochinolin aus Metanitranilin.* Aus m-Nitroanilin, Glycerin und Schwefelsäure hat durch Nitrobenzol LA COSTE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 675) nur *Phenanthrolin* und CLAUS und STIEBEL bei Verwendung von Pikrinsäure neben 10% *m-Nitrochinolin* hauptsächlich *Phenanthrolin* gewonnen. Durch Benutzung von Arsensäure als Oxydationsmittel (vgl. KNUEPPEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 709; C. **96**. I. 967) erhielt Vf. neben 20% m-Nitrochinolin 80% einer in PAe. l. Verb., die die physikalischen Eigenschaften des Phenanthrolins hatte. Sie erwies sich aber als *ana-Nitrochinolin*, da sie durch Methylierung u. Oxydation in *ana-Nitromethylchinolon* (siehe nebenstehende Formel), F. 166°, überging

$C_{10}H_{10}O_3N_2$ = 

(vgl. J. pr. Chem. [2] **45**. 174; C. **92**. I. 701). — *ana-Nitrochinolin*; F. 72°. Chlorhydrat, quadratische Platten, F. 214°. — *ana-Nitrochinolinjodäthylat*; granatrote

Prismen. (J. pr. Chem. [2] 63. 573—76. 29/6. [Mai.] Moskau. Chem. Univ.-Lab. Abteilung von Prof. MARKOWNIKOFF.) RASSOW.

Physiologische Chemie.

Wilhelm Zopf, *Zur Kenntnis der Flechtenstoffe*. (Achte Mitteilung.) Aus Placodium alphophacum (WAHLBG.) NYL., von Porphyr bei St. Ulrich im Grödener Thale in Südtirol stammend, läfst sich durch Ä. ein bei 265—267° schm. Körper ausziehen, der nicht, wie Vf. früher (LIEBIG's Ann. 295. 250) annahm, Psoromsäure, sondern *Salazinsäure* ist; er lieferte, verglichen mit Salazinsäure aus Stereocaulon salazinum, die gleichen Salze und beim Lösen in konz. H_2SO_4 dieselben beiden charakteristischen Spaltungsprodd., wie diese. Kocht man Salazinsäure etwa $^1/_2$ Stde. lang mit Acetanhydrid, so erhält man ebenfalls ein charakteristisches (Acetyl-?) Derivat, Nädelchen (aus A.), F. 206—207°. Aufser Salazinsäure enthält die Flechte noch einige andere Verbb., die wegen ihrer geringen Menge nicht eingehend untersucht wurden.

Placodium crassum HUDSON (Psoroma crassum KÖRBER, var. caespitosum SCHAERER) von Wolkenstein in den Dolomiten enthält ebenso wie die von Kalk bei Cöllme unweit Halle a/S. gesammelte Flechte neben *Usninsäure* auch *Psoromsäure*, die Vf. in dieser Flechte früher nicht hatte auffinden können; die Menge der Usninsäure ist relativ beträchtlich, die der Psoromsäure dagegen nur gering. Die Usninsäure war linksdrehend, $[\alpha]_D$ in Chlf. —477,3°, und schmolz bei 198°.

In Placodium gypsaceum SM. (Psoroma crassum KÖRBER, var. gypsaceum SM.), von den Kalkalpen Nordtirols stammend, kommt — entgegen den Angaben HESSE's (J. pr. Chem. 62. 465) — ebenfalls l-Usninsäure vor; die andere darin nachgewiesene farblose Flechtensäure, die früher Squamarsäure genannt wurde, ist thatsächlich *Psoromsäure*. Die gleichen beiden SS. sind auch in Placodium Lagascae ACH. enthalten. Abweichend von den bisher genannten Placodien erzeugt Placodium fulgens SOWERBY (Psoroma fulgens KÖRBER; Fulgensia vulgaris MASSALONGO), auf Kalk bei Halle a/S. gesammelt, gleich dem ebenfalls citronengelben Placodium bracteatum HOFFM. *Parietin*, goldgelbe Krystalle (aus Eg.), F. 202°, aber weder Psoromsäure, noch Zeorin; auch Usninsäure war darin nicht nachweisbar.

Im ätherischen Auszuge aus Pachnolepia decussata (FLOTOW) KÖRBER (Arthonia decussata FLOTOW, Pachnolepia lobata FLÖRKE var. decussata FLOTOW, Lepranthа lobata var. decussata LAHM.) liefsen sich *Lecanor*- und *Atranorsäure* nachweisen; von der Unters. eines dritten darin enthaltenen krystallisierten Körpers, der sich als in Alkalien unl. erwies, mufste der geringen Menge wegen Abstand genommen werden.

Am Spitzkop in Transvaal gesammelte Sticta aurata ACH. enthält *Stictaurin*, aber nicht in erheblich gröfserer Menge, als es in der in Westfrankreich (Bretagne) gesammelten Flechte vorkommt. Die gelbe Färbung des Markes von Sticta flavicans HOOK., St. crocata L. und St. impressa MNTN. (St. aurata ACH. var. impressa MNTN.) ist ebenfalls auf das V. dieses Körpers in den genannten Flechten zurückzuführen; in St. orygmaea findet er sich in Begleitung der in monoklinen Formen krystallisierenden, bisher noch unbekannten *Orygmaeasäure*, F. 310° (Zers.), die sich in h. Ä. mit intensiv himbeerroter Farbe löst und wahrscheinlich in die Reihe der Anthracenderivate gehört.

Im Maggiadelta bei Locarno fand Vf. auf Gneifsgeschiebe eine neue, braune, unter Umständen bis spannengrofse Laubflechte, Parmelia locarnensis ZOPF genannt. Das Mark dieser Flechte enthält *Gyrophorsäure*; aufserdem findet sich in ihr eine

neue, bei 103—104° schm. S., die weder mit der Rangiform-, noch Atranorinsäure identisch ist, und die daher als *Imbricarsäure* bezeichnet wird.

Gegen den von HESSE erhobenen Vorwurf, Vf. habe das von ihm (ZOPF) in Parmelia sorediata ACH. gefundene *Diffusin*, das er mit dem aus Parmelia diffusa WEBER isolierten Körper identifizierte, mit Lecanorsäure verwechselt, verwahrt sich Vf. und weist ihn als ganz unbegründet zurück. Da die von HESSE untersuchte Flechte sich auf dem Querschnitt mit Chlorkalklsg. rot färbte, so hat ihm nicht die echte P. sorediata vorgelegen, denn diese giebt keine Chlorkalkrk.

Aus Parmelia omphalodes (L.) ACH. (Lobaria adusta HOFFM.; Parmelia saxatilis β phaeotropa WALLR.; P. saxatilis β omphalodes FR.) isolierte bereits 1872 W. KNOP eine farblose Flechtensäure, die er Lobarsäure nannte. Diese S. hat das merkwürdige Schicksal gehabt, wiederholt als neu beschrieben zu werden, nämlich 1877 von O. HESSE unter der Bezeichnung *Usnetinsäure* u. 1895 vom Vf. unter dem Namen *Stereocaulsäure;* bei eingehendem Vergleiche erwiesen sich diese drei SS. als identisch. Die *Lobarsäure*, mkr. Prismen oder schmale Platten (aus absol. A.), F. 192—193°, liefert beim Kochen mit Acetanhydrid ($^3/_4$ Stde.) eine (Acetyl-?) Verb., feine, weiße Nädelchen (aus A.), F. 186°; beim Kochen mit verd. NaOH entsteht eine rote Lsg., die, mit Chlf. versetzt, grüne Fluorescenz zeigt. Nachgewiesen ist diese Säure (als Stereocaulsäure) vom Vf. bisher in folgenden Flechten: Lepra chlorina ACH., Stereocaulon alpinum LAURER und St. pileatum ACH., Lecanora badia PERS., Parmelia omphalodes (L.), P. saxatilis (L.) var. vulgaris und P. aleurites ACH. HESSE fand sie in Usnea barbata (auf südamerikanischen Chinarinden), sowie in Parmelia saxatilis (L.) var. panniformis, einer Wuchsform der gewöhnlichen P. saxatilis L.

Die eigentümlich grünliche Färbung der Evernia divaricata (L.) wird durch *Usninsäure* hervorgerufen, die sich in der Flechte in der rechtsdrehenden Modifikation findet. Neuerdings untersuchtes Material dieser (von Fichten) vom Arlberge (Tirol), sowie von Zirben (Gotthardgebiet) stammenden Flechte lieferte wiederum Usninsäure neben der schon früher konstatierten *Divaricatsäure;* beide SS. ließen sich auch in fast hellgrau, nur sehr schwach grünlich gefärbten Exemplaren der Flechte, im Thalkessel zwischen Krummhübel u. Schmiedeberg (Riesengebirge) gesammelt, nachweisen. Daraus ist mit Sicherheit zu schließen, daß Evernia divaricata zu den Usninsäurebildnern gehört; im Gegensatz zu anderen Evernien erzeugt sie aber keine Atranorsäure und ebensowenig die in E. prunastri var. vulgaris KÖRBER vorhandene Evernsäure.

Die rote Chlorkalkrk., die Querschnitte des Thallus von Gyrophora polyphylla (L.) (Gyromium polyphyllum WAHLBG., Umbilicaria polyphylla NYL., Gyrophora polyphylla var. glabra (WESTR., TH. FR.) zeigen, ist nicht auf die bereits darin nachgewiesene Umbilicarsäure, sondern auf die neuerdings darin gefundene *Gyrophorsäure* zurückzuführen.

Seine Angaben über das V. von *Salazinsäure* in Alectoria cana ACH. (LIEBIG's Ann. **297**. 296) hat Vf. aufs neue an Material aus dem Oberharz bestätigen können; es ist daher ganz sicher, daß die echte ACHARIUS'sche Alectoria cana Salazinsäure produziert. Das negative Resultat HESSE's (J. pr. Chem. **62**. 437) ist dadurch zu erklären, daß HESSE nicht Alectoria cana ACH., sondern A. implexa HOFFM. untersucht hat.

Der die Färbung der Pertusaria lutescens (HOFFM.) (Lepra lutescens HOFFM., P. fallax ACH. var. variolosa FR., P. Wulfenii var. variolosa KÖRBER, P. Wulfenii var. lutescens TH. FR.) bewirkende Körper, schwefel- bis citronengelbe mkr. Nädelchen oder Prismen (aus Ä.), F. 264°, scheint identisch zu sein mit der aus Thiophansäure durch Erhitzen mit HJ entstehenden *Thiopheninsäure* HESSE's.

Mallotium Hildenbrandii (Garovaglio) NYL. (M. saturninum MASSALONGO), eine im südlichen Europa häufige Gallertflechte, enthält wahrscheinlich einen phytosterin-

artigen Körper, aber keine freien Flechtensäuren; es scheint so, als ob diese in Gallertflechten nicht gebildet würden. (LIEBIG's Ann. **317**. 110—45. 28/6. [14/4.] Münster i. W. Botan. Inst.) HELLE.

O. **Hesse**, *Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile.* (VI. Mitteilung; vgl. J. pr. Chem. [2] **62**. 321; C. **1901**. I. 47). Usnea longissima Ach. enthält nur *d-Usninsäure*, $[\alpha]_D = +490,3^\circ$ ($p = 1,424$, $t = 15^\circ$, in Chlf.-Lsg.), wie Vf. im Gegensatz zu SALKOWSKI (LIEBIG's Ann. **314**. 100; C. **1901**. I. 330) fand. Die S. ist eine Phenolcarbonsäure, die neutrale Salze, $C_{18}H_{15}M'O_7$ und basische Salze $C_{18}H_{14}M_2'O_7$ liefert. $(C_{18}H_{15}O_7)_2Ba + 4H_2O$. B. Auch in Ggw. von überschüssigem Baryt entsteht nur das neutrale Salz; gelblich weiße Krystalle. $C_{18}H_{14}O_7Sr + 2H_2O$. B. durch überschüssiges Strontiumhydroxyd in sehr verd. h. Lsg.; gelbliche Prismen; in W. etwas l.; reagiert alkal. — *Usnidinsäure*, $C_{18}H_{16}O_8 + 2H_2O$. Darst. aus d-Usninsäure durch ganz kurzes Schmelzen mit Kali unter intensiver Rotfärbung; Isolierung aus Ä., Abtrennung von unveränderter Usninsäure durch Chlf. Zarte, weiße Nadeln aus verd. A., F. 195° unter Zers., in W. unl., in h. Bzl. und Chlf. swl., in Ä. zl., in A. und Eg. ll. Einbasische S. Die alkoh. Lsg. wird durch Eisenchlorid blaugrün. Die gelbe, alkal. Lsg. oxydiert sich schnell. Die ammoniakalische Lsg. reduziert in der Wärme Silbernitrat. Unterscheidet sich von der „Usnetinsäure" von SALKOWSKI (a. a. O.) durch die Eisenchloridreaktion.

Alectoria jubata (L.) Ach. implexa (Hoffm.) = Bryopogon jubatum Link. var. implexum (Hoffm.) = Alectoria implexa Nylander = Alectoria jubata var. cana Arnold an der Mendel (Tirol) gesammelt, zeigt mit Kalilauge Gelbfärbung, die in Braun übergeht; enthält in den äußersten Zellschichten *Bryopogonsäure*, in den tieferen *Alectorsäure*, deren Gemenge ZOPF als Salazinsäure bezeichnet hat (LIEBIG's Ann. **297**. 295; C. **97**. II. 953). Trennung beider SS. durch Eisessig, in welchem Alectorsäure swl. ist. *Bryopogonsäure*, $C_{28}H_{22}O_{14}$. Kleine, farblose, konzentrisch gruppierte Nadeln aus verd. h. Eg. Sintert bei 240°, Zers. bei 260° ohne F. In k. A., Chlf., Ä. und Aceton swl. Schmeckt beim Kauen schwach kratzend. Die alkoh. Lsg. reagiert sauer und wird durch Eisenchlorid braunrot. In Alkalien und Carbonaten mit gelber Farbe löslich; die Lsg. wird schnell dunkelrot. Die gelbe Lsg. in Ammoniak giebt mit $BaCl_2$ keinen Nd. — *Isobryopogonsäure*, $C_{28}H_{22}O_{14}$. B. aus Bryopogonsäure durch Stehen mit Kali und darauffolgende Fällung durch Salzsäure als roter, schleimiger Nd. Schwarzbraune, amorphe Masse oder rotes, krystallinisches Pulver aus Eg. Schm. bei sehr hoher Temperatur. In A., Chlf. und Aceton in der Hitze wl., in h. Eg. zl. Die alkoh. Lsg. reagiert sauer und färbt sich mit Eisenchlorid dunkelbraun. In Alkalien u. Ammoniak dunkelbraun l. Dieselbe S. scheint aus Bryopogonsäure durch konz. Schwefelsäure zu entstehen.

Evernia furfuracea (L.) enthält keine Erythrinsäure oder Olivetorsäure (vgl. ZOPF, LIEBIG's Ann. **313**. 341; C. **1901**. I. 188). Dagegen fand Vf. in einem Exemplar von Teinach (Schwarzwald) neben Atranorin eine neue S.; *Everniursäure*, $C_{22}H_{24}O_8$. Trennung von Atranorin durch Kaliumbicarbonat. Kleine farblose Nadeln aus verd. h. Eg., F. 191—192°. In Ä., A. und Aceton sll., in h. Eg. ll., in Chlf. zl., in Bzl. wl., in PAe. unl. Die saure alkoh. Lsg. wird durch Eisenchlorid violett, durch Chlorkalk gelb. Einbasische S. Wird durch sd. Jodwasserstoffsäure zerstört. Die gelbe Lsg. in Ammoniak giebt mit $BaCl_2$ einen flockigen Nd., spaltet beim Kochen mit Barytwasser Kohlensäure ab. Ist vielleicht identisch mit dem Everniol von ZOPF.

Parmelia acetabulum (Neck.) Dub. enthält *Salazinsäure*, $C_{30}H_{24}O_{16}$. In Ammoniak mit gelber Farbe l.; die Lsg. giebt mit $BaCl_2$ mit $AgNO_3$ gallertartige Ndd.; in viel k. W. l. Beim Stehen mit Kalilauge oder Erwärmen mit Bicarbonat entsteht das scharlachrote Salz (prismatische Krystalle oder breiige Masse) einer neuen S.: *Rubidinsäure*, $C_{28}H_{24}O_{12}$, ziegelrote, pulverige M., Zers. bei hoher Temperatur unter

Schwarzfärbung; in h. Ä. und A. wl., frisch gefällt in k. W. etwas l. $K_4C_{28}H_{20}O_{12}$; rote M., in W. l.; oxydiert sich beim Erwärmen mit W. unter B. eines braunen Salzes. — *Säure* $C_{28}H_{20}O_{11}$, B. aus der Rubidinsäure beim Stehen der alkal. Lsg. an der Luft: $C_{28}H_{24}O_{12} + O = C_{28}H_{20}O_{11} + 2H_2O$. Schwarze, harte Brocken; in k. W. etwas l., in Ä. ll. Wird von Alkalien leicht aufgenommen.

Parmelia glabra Nylander, bei Feuerbach oder Calmbach (Schwarzwald) gesammelt, enthält beträchtliche Menge *Lecanorsäure*, $C_{16}H_{14}O_7 + H_2O$. Kleine, weiße Nadeln aus verd. Aceton; F. 166°. — Pannaria lanuginosa Ach. bei Todtmoos gesammelt, giebt an Ä. *Oxyroccelsäure* u. *Pannarsäure* ab; Trennung durch k. Barytwasser, welches die letztere S. nicht fällt. *Oxyroccelsäure*, $C_{17}H_{32}O_5$, farblose, platte Nädelchen aus verd. Alkohol, F. 128°. — *Pannarsäure*, $C_9H_8O_4 + 1\frac{1}{2}$ oder $2H_2O$. Reinigung durch Kochen mit überschüssigem Baryt. Kleine, farblose Nadeln (sechsseitige Prismen) aus verd. h. A., F. nach dem Trocknen 224°. In h. A. ll., in Chlf. und Bzl. wl., in Ä. swl. Die alkoh. Lsg. reagiert sauer und färbt sich mit Eisenchlorid blau. Einbasische Säure. In Kalilauge mit gelbrötlicher Farbe l., in konz. Ammoniak orangerot bis rotbraun. Die ammoniakalische Lsg. reduziert Silbernitrat. Durch warme konz. Schwefelsäure entsteht ein stahlblauer Nd. eines Chinhydrons (?).

Gyrophora polyphylla (L.) Flotow; bei Todtmoos gesammelt, enthält *Gyrophorsäure* und *Umbilicarsäure*; Trennung durch fraktionierte Fällung der h. Acetonlsg. mit W., wobei die *Gyraphorsäure* zuletzt u. amorph ausfällt. F. 195°; liefert durch sd. Eg. Orsellinsäure, durch sd. A. Orcin und Orsellinsäureäthylester. — *Umbilicarsäure*, $C_{25}H_{22}O_{10} = C_{24}H_{19}O_9 \cdot OCH_3$. Reinigung durch längeres Kochen mit A., wobei nur die Gyrophorsäure zers. wird. Hübsche, farblose Blättchen aus A., F. 185—186°. In A., Acetonäther und Chlf. ll. Reagiert nicht mit Chlorkalk. Wird durch sd. Jodwasserstoffsäure zu Jodmethyl u. Orcin gespalten. Bei kurzem Kochen mit Baryt entsteht Umbilicarinsäure und Orcinsäure, welch' letztere weiterhin in Kohlensäure und Orcin zerfällt; bei längerem Kochen erfolgt weiter gehende Zers. (B. von Everninsäure?) $K_2C_{25}H_{20}O_{10} + 5H_2O$, farblose, mikroskrystallinische M., in W. wl. — *Umbilicarinsäure*, $C_{17}H_{16}O_7 = C_{16}H_{13}O_6 \cdot OCH_3$. Kleine, farblose Nadeln aus Essigsäure. F. 180° unter Zers. In A., Ä., Chlf. und Eg. ll. Die alkoh. Lsg. reagiert nicht mit Chlorkalk, wird aber durch Eisenchlorid prächtig violett. Kaliumsalz, in W. wl. — Das von ZOPF aus Gyrophora vellea (L.) Ach. isolierte „*Gyrophorin*" (LIEBIG's Ann. **313**. 322; C. **1901**. I. 188) hält Vf. für Umbilicarsäure.

Blastenia arenaria Mass. enthält neben *Blastenin*, etwas Phytosterin. — In Blastenia percrocata Arnold findet sich *Blastenin* aber keine Chrysophansäure (BACHMANN, Jahrb. f. wiss. Botanik **21**. Heft 1). — Urceolaria scruposa (L.) Ach. var. bryophila (Ehrh.); bei Feuerbach gesammelt, lieferte neben *Lecanorsäure* (F. 166°) Spuren einer zweiten, in Flocken sich abscheidenden Säure. — Pertusaria corallina Arnold = Pertusaria ocellata β. coralina Kbr. = Isidium corallinum Ach., bei Calmbach gefunden, lieferte *Ocellatsäure*, $C_{21}H_{18}O_{12} = C_{20}H_{15}O_{11}(OCH_3)$. Farblose, mkr. Krystallaggregate aus Eg. F. 208° unter Zers. In h. Eg. und A. wl., in Ä. swl. Die saure alkoh. Lsg. wird durch Eisenchlorid purpurviolett; die alkal. Lsg. wird beim Stehen rotbraun. Kaliumsalz, farblose Nadeln. — Pertusaria communis DC. β. variolosa (Wallr., var. 1) orbiculata Ach., bei Stuttgart auf Buchen oder Sandstein gefunden, enthält *Orbiculatsäure*, $C_{22}H_{30}O_7$. Schöne, farblose, fettglänzende Blättchen. F. 82°. In Ä., Chlf., A. und Bzl. ll. Einbasische S., deren saure alkoh. Lsg. von Eisenchlorid nicht gefärbt wird. Verursacht beim Kauen Hustenreiz. Löst sich in Alkalien und Ammoniak; die letztere Lsg. giebt keine Ndd. mit Barium- oder Silbersalzen. (J. pr. Chem. [2] **63**. 522—53. 29/6. [28/5.] Feuerbach.) RASSOW.

Max Engelhardt, *Untersuchungen über den Fettgehalt des menschlichen Blutes.* Die Fettunterss. wurden mit dem Blute kräftiger und kachektischer [Personen be-

gonnen unter Benutzung der NERKING'schen Angaben über genaue Fettbestimmungsmethoden durch Ätherextraktion (PFLÜGER's Arch. **73**. 172; C. **98**. II. 947). Die mit einer 2%igen HCl gekochte Substanz wurde in einem eigens dazu konstruierten Extraktionsapp. 48 Stdn. lang mit Ä. behandelt.

Der Fettgehalt des Blutes verschiedener Personen beiderlei Geschlechts schwankte zwischen 0,101—0,273%, und lag im Mittel bei 0,194%, bei kachektischen Personen zwischen 0,112—0,284%, Mittel 0,174%. Diese Befunde sind bedeutend geringer, als diejenigen anderer Analytiker, die sich mit der Fettbestimmung im Blute beschäftigten. (Deutsches Arch. f. klin. Med. **70**. 182—89. Jena. Med. Univ.-Polyklinik.)

PROSKAUER.

Ernst Ziemke, *Zur Unterscheidung von Menschen- und Tierblut mit Hilfe eines spezifischen Serums.* Vf. bestätigt die von UHLENHUT, WASSERMANN u. SCHÜTZE u. A. (Dtsch. med. Wchschr. **27**. Nr. 6 u. 17; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **38**. Nr. 7; C. **1901**. I. 206. 584. 637) mitgeteilten Angaben, wonach man auf dem Wege des biologischen Verf. Menschenblut von tierischem Blute unterscheiden kann. (Dtsch. med. Wchschr. **27**. 424—26. Berlin. Unterr.-Anst. f. Staatsarzneik.) PROSKAUER.

Paul Mayer, *Über eine bisher unbekannte reduzierende Substanz des Blutes.* Es ist bekannt, daß das Blut außer Dextrose auch noch eine gärungsunfähige, reduzierende Substanz enthält, welche ihrer Ä.-Löslichkeit halber von fast allen Autoren, die sich mit ihr beschäftigten, als Jecorin angesehen worden ist. Dies ist aber durch nichts wirklich bewiesen; auch ist die chemische Natur des Jecorins selbst noch nicht aufgeklärt. Eine andere gärungsunfähige Substanz vermuten PAVY und SIAU (The Journal of Physiology **26**. 282) im Blute, weil das Reduktionsvermögen des letzteren nach der Einw. von Mineralsäuren zunimmt, und weil sich neben dem typischen Glucosazon noch ein weiteres bei 157—158° schm. Osazon aus Blut gewinnen läßt. Dieses Osazon halten jene Forscher für Isomaltosazon, indessen haben die Pentosazone fast den gleichen F., und auch die Glucuronsäure giebt, wie Vf. (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 59; C. **1900**. I. 284) gezeigt hat, eine Phenylhydrazinverb. vom F. 159—164°.

Vf. hat deshalb die Unters. der gärungsunfähigen reduzierenden Substanz des Blutes in Angriff genommen. Das Blut wurde (in 8 Verss. mit Kaninchen- und Rinderblut und in 1 Vers. mit menschlichem Aderlaßblut) nach der Methode von ABELES enteiweißt und dann 12—15 Stunden lang bei 34° vergoren. Es hinterblieb stets eine deutlich reduzierende Fl., welche die Orcin- u. Ploroglucinrk. gab, so daß an eine Pentose oder an Glucuronsäure gedacht werden mußte. Ferner zeigte die Fl. Linksdrehung, die beim Kochen mit verd. H_2SO_4 verschwand, einmal sogar in Rechtsdrehung überging. Wurde das enteiweißte Blut 24 Stunden lang mit Hefe digeriert, so wurde die linksdrehende Substanz mitvergoren. Zur Darst. der letzteren wurde deshalb nach der Enteiweißung des Blutes (2 Liter Ochsenblut) überhaupt gar nicht Gärung eingeleitet, sondern die im Vakuum eingeengte Fl. mit Bleiessig $+NH_3$ gefällt, der Nd. mit H_2S zers. und die hierbei resultierende Fl. in vakuo bis auf 150 ccm eingeengt. Die Fl. gab Phloroglucin- und Orcinrk. Die Fl. wurde hierauf zur Spaltung der vermuteten Glucuronsäureverb. mit verd. H_2SO_4 gekocht. Aus dem Rk.-Gemisch ließen sich durch p-Bromphenylhydrazin 0,1369 g einer bei 227—229° schm. Verb. erhalten, deren N-Gehalt und Unlöslichkeit in A. sie als glucuronsaures p-Bromphenylhydrazin charakterisierte. **Die Glucuronsäure ist also in gepaarter Form ein normaler Bestandteil des Blutes.** Da gepaarte Glucuronsäuren in Ä. l. sind, dürfte wenigstens ein Teil des Blut-„Jecorins" der Autoren aus jener gepaarten Glucuronsäure bestehen. (Ztschr. physiol. Ch. **32**. 518—30. 6/7. [13/5.] Berlin. Chem. Lab. des pathol. Inst.) BURIAN.

R. Lépine und **Boulud**, *Über die Zucker des Blutes.* Die von HÉDON gemeldete Differenz zwischen den Reduktions- und dem Drehungsvermögen des enteiweifsten Blutes — eine Angabe, welche Vff. bestätigen und dahin erweitern, dafs das eiweifsfreie Lebervenenblut sogar oft Linksdrehung zeigt — veranlafste die Vff. zu einer eingehenden Unters. der Kohlehydrate des Blutes. Sie fanden im Blute von ausschliefslich mit Fleisch genährten Hunden neben Glucose eine *gepaarte Glucuronsäure* (vergl. vorstehendes Referat), ferner einen *linksdrehenden Zucker*, welcher sich als Ca-Salz mittels A.-haltigen Essigesters isolieren liefs, und *Pentosen*, die durch die Orcin- und Phloroglucinrk. und durch die B. von Furfurol beim anhaltenden Kochen mit HCl nachgewiesen wurden. In einzelnen sehr seltenen Fällen wurde *Maltose*, die in Form ihres bei 205° schm. und in Ä. l. Osazons gewonnen wurde, entdeckt. Einige Male wurde auch ein rechtsdrehendes und vergärbares, aber nicht reduzierendes (der Saccharose ähnliches) Kohlehydrat im Blute gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 138—39. 15/7. Paris.) BURIAN.

W. R. Orndorff u. **J. E. Teeple**, *Über Bilirubin, den roten Farbstoff der Galle.* (Vorläufige Mitteilung.) Das untersuchte *Bilirubin* stellten Vff. aus Ochsengallensteinen folgendermafsen dar: Getrocknete und gepulverte Ochsengallensteine werden in einem Soxhlet-App. mit Ä. erschöpfend extrahiert, getrocknet, mit Chlf. extrahiert, wieder getrocknet und in einer Porzellanschale mit kochendem W. ausgezogen. Die rote M. wird dann einige Stunden lang mit überschüssiger HCl digeriert und durch Dekantation mit W. Ca u. HCl vollkommen ausgewaschen. Die getrocknete M. wird wieder im Soxhlet-App. zuerst mit Ä., dann mit absol. A. u. schliefslich mit Chlf. (unter mehrfach wiederholter Erneuerung des Chlf.'s) ausgezogen. Die Chloroformextrakte enthalten das Bilirubin, das aus der konz. Lsg. durch absol. A. gefällt und durch wiederholtes Lösen und Ausfällen gereinigt wird. Rötlichgelbe (mkr.) Nädelchen (aus Dimethylanilin), F. 192—192,8°. Aus zahlreichen Elementaranalysen ergeben sich im Durchschnitt folgende Zahlen: C 66,66, H 5,96, N 9,21, O 18,17. Damit stimmt am besten die Formel $C_{34}H_{36}N_4O_7$ überein. (Amer. Chem. J. **26**. 86 bis 92. 19/7. [Juni.] Cornell University. Ithaca. New-York.) ALEXANDER.

D. Holde u. **M. Stange**, *Gemischte Glyceride in natürlichen Fetten.* Während man vor einigen Jahren allgemein annahm, dafs die natürlichen Pflanzen- und Tierfette im wesentlichen aus Gemischen einfacher Glyceride beständen, sind neuerdings in verschiedenen Fetten auch gemischte Glyceride aufgefunden worden. Vff. haben aus *Olivenöl* durch Abkühlen der äth. Lsg. mittels A. und fester CO_2 auf —40 bis —45° gleichfalls ein festes *gemischtes Glycerid* zu 1—2% isoliert von der Zus. $C_3H_5(C_{17}H_{33}O_2)_2C_{18}H_{33}O_2$, weifse porzellanartige M. (aus A. und Ä.), F. ca. 31° oder ca. 29°, je nachdem er bei der krystallisierten oder umgeschmolzenen Substanz bestimmt wurde, D. 0,9948. Verseifung liefert Ölsäure und eine S. $C_{17}H_{34}O_2$, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist. Weitere Unterss., auch darüber, ob in tierischen Fetten gemischte Glyceride vorkommen, behalten sich Vff. vor. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2402—8. 20/7. [8/7.*] Charlottenburg. Ölprüfungsabteilung d. kgl. mechan.-techn. Versuchsanstalt.) HESSE.

P. A. Levene, *Darstellung und Analyse einiger Nukleïnsäuren.* Unter Anwendung der Methode, welche Vf. in Gemeinschaft mit ALSBERG (Ztschr. physiol. Chem. **31**. 43; C. **1901**. I. 749) zur Darst. der Vitellinsäure benutzte, hat Vf. aus verschiedenen Organen Nukleïnsäuren isoliert und als Cu-Salze zur Analyse gebracht. Die Analysenresultate auf Cu-freie Substanz berechnet, sind folgende:

Organ	C Prozente	H Prozente	N Prozente	P Prozente
Pankreas I.	—	—	17,10	8,66
„ II.	36,50	4,69	16,70	8,73
„ IV.	—	—	16,85	9,00
„ V.	36,67	5,10	17,18	8,65
Milz	36,40	5,24	17,30	9,03
Sperma vom Kabeljau . .	34,76	5,16	16,77	9,15
Hefe	36,65	4,57	17,89	8,93

Die nach dem Verf. des Vf.'s aus dem Pankreas erhaltene Nukleïnsäure liefert bei der Spaltung Guanin und Adenin, aber keine reduzierende Substanz, ist also von Bang's Guanylsäure verschieden. Die Beziehungen der Guanylsäure zu der Pankreasnukleïnsäure des Vf.'s sollen weiter untersucht werden. Thymin konnte bei der Spaltung der Pankreasnukleïnsäure nicht erhalten werden. Dagegen konnte aus der bei der Selbstverdauung von Pankreas erhaltenen Fl. eine dem Ascoli'schen Uracil, sowie eine dem Thymin ähnliche Substanz dargestellt werden. Die aus dem Pankreas und den anderen Organen nach dem Verf. des Vf's gewonnenen Nukleïnsäuren sind den von Kossel, Schmiedeberg, Herlant und Osborne dargestellten Prodd. sehr ähnlich; vielleicht ist in allen Organen dieselbe Nukleïnsäure vorhanden. — Aus trockenen pulverisierten Tuberkelbacillen liefs sich durch die vom Vf. ausgearbeitete Methode das Cu-Salz einer Guanin u. Adenin enthaltenden Nukleïnsäure isolieren; doch wechselte die Zus. der letzteren bei verschiedenen Darstellungen u. wich auch erheblich von der Zus. der übrigen Nukleïnsäuren ab. (Ztschr. physiol. Ch. **32**. 541—51. 6/7. [14/5.] New-York. Physiol-chem. Abteil. d. pathol. Inst.) Burian.

Fr. N. Schulz, *Die Krystallisation von Eiweifsstoffen und ihre Bedeutung für die Eiweifschemie.* Enthält alles bisher Bekannte über die natürlichen und künstlichen Eiweifskrystalle und bringt eine vollständige Zusammenstellung der für die Krystallisation der Eiweifskörper in Anwendung gebrachten Methoden. Auch das krystallographische Verhalten der Eiweifskrystalle und deren Bedeutung für die Eiweifschemie wird besprochen. In einem Schlufskapitel behandelt Vf. die Ursachen der Krystallisationsfähigkeit gewisser Eiweifskörper. (Jena. Verlag v. Gustav Fischer. 1901. — Sep. vom Verleger.) Burian.

T. Lauder Brunton und **Herbert Rhodes**, *Über die Gegenwart eines glykolytischen Enzyms im Muskel.* Unter Anwendung eines starken Druckes auf Hammelfleisch erhielten die Vff. einen Fleischsaft, der durch ein Pasteur-Chamberland-filter filtriert und keimfrei gemacht wurde. Ein Teil des Saftes wurde gekocht, der andere nicht. Während der gekochte Saft den Zuckergehalt eines sterilisierten, diabetischen Harns nicht veränderte, wurde durch den ungekochten Saft ein Teil des Zuckers zerstört. Die Muskeln enthalten aber ein Ferment, welches Zucker zerstört. Es gelang nicht, das Ferment durch Dialyse oder durch Fällung mit A. und Aufnehmen mit Glycerin zu isolieren. (Proc. Royal Soc. London **68**. 323—26. 9/7. [23/5.*]) Bodländer.

S. G. Hedin u. **S. Rowland**, *Untersuchungen über das Vorkommen von proteolytischen Enzymen im Tierkörper.* Mittels der von den Vff. (Ztschr. physiol. Ch. **32**. 341; C. **1901**. I. 1231) bei der Milz angewandten Methode ist es denselben nunmehr gelungen, auch in den Lymphdrüsen des Kalbes, den Nieren des Kalbes, Pferdes u. Hundes und in der Leber des Rindes u. des Hundes kräftige proteolytische Enzyme zu finden, die am besten in saurer Lsg. wirken, während Alkali ihre Wirkung abschwächt. Im Muskelsaft ist nur ein sehr schwaches Enzym vorhanden, auf welches

die Rk. keinen deutlichen Einflufs hat. Ein etwas stärkeres, besonders in saurer Lsg. wirksames Enzym scheint dagegen der Herzmuskel (von Rind und Hund) zu enthalten. Im Blutplasma von Pferd u. Rind wurde keine Spur eines eiweifsverdauenden Enzyms entdeckt; im Prefssafte gequetschter Blutkörperchen findet sich hingegen vielleicht ein — freilich sehr schwaches — proteolytisches Enzym. (Ztschr. physiol. Ch. **32**. 531—40. 6/7. [14/5.] London. Jenner Instit. of preventive Medicine.) Burian.

F. Malméjac, *Über die Milch vom Plateau de Sétif (Algier).* Die Kühe auf genanntem Plateau leben unter ungünstigen Ernährungsverhältnissen. Ihre Milch erwies sich ärmer an Fetten (3,3—3,5‰) u. an Trockensubstanz (11,6—14,2‰) im Vergleich zu der Milch von Kühen, die in derselben Gegend gut ernährt worden waren (Fett 4,1—4,98‰, Trockensubstanz 13,8—14,9‰). (J. Pharm. Chim. [6.] **14**. 70—74. Sétif.) Proskauer.

N. Sieber, *Über die Entgiftung der Toxine durch die Superoxyde, sowie tierische und pflanzliche Oxydasen.* Calciumsuperoxyd, mit W. bei 37° C. digeriert, zers. sich allmählich unter O_2-Entw. Läfst man nun Diphtherietoxin, Tetanotoxin oder Abrin von bekanntem Giftwerte mit Calciumsuperoxyd bei Körpertemperatur stehen, so werden selbst vielfach tödliche Dosen dieser Gifte rasch entgiftet, die damit injizierten Meerschweinchen bleiben am Leben; Kalkhydrat erwies sich dagegen in Kontrollverss. unvergleichlich weniger wirksam. Wasserstoffsuperoxyd wirkt nicht so günstig wie Calciumsuperoxyd, da es an den Injektionsstellen entzündliche Schwellungen hervorruft. Die energische Zerstörung der Toxine durch Oxydationsmittel veranlafste Vf., auch die Oxydationsfermente, die Oxydasen, in dieser Beziehung zu prüfen. Die tierischen Oxydasen, deren Wirksamkeit untersucht werden sollte, wurden durch Extraktion der Organe mit 8‰iger KNO_3-Lsg. (unter Zus. von Chlf.) und Fällung des Auszuges durch $^2/_3$-Sättigung mit $(NH_4)_2SO_4$ dargestellt; der so erhaltene Nd. wurde bis zur vollständigen Beseitigung des $(NH_4)_2SO_4$ dialysiert. Die aus Kalbsmilz, Hundeparotis, Kalbsfibrin u. aus dem Fibrin gegen Diphtherie immunisierter Pferde hergestellten Oxydasen wirkten, wenn sie nicht gekocht waren, entgiftend auf Diphtherie- und Tetanotoxin, u. zwar nicht blofs, wenn Toxin und Oxydase vor der Injektion eine Zeitlang bei Bruttemperatur miteinander in Berührung blieben, sondern auch, wenn das Gemisch von Toxin und Oxydase den Tieren direkt injiziert wurde. Gegen das Abrin waren die Oxydasen unwirksam. Ganz ebenso verhielt sich eine aus Scorzonera hispanica dargestellte pflanzliche Oxydase. — Aus dem Fibrin normaler Pferde läfst sich nach dem oben beschriebenen Verf. eine Guajaktinktur bläuende Oxydase nicht extrahieren, wohl aber aus dem Fibrin von Pferden, die gegen Diphtherie immunisiert worden sind. (Ztschr. physiol. Ch. **32**. 573—91. 6/7. [29/5.] Petersburg. Chem. Lab. d. Inst. f. experiment. Mediz.) Burian.

J. Kupzis, *Über den niedrigsten für das Leben der Fische notwendigen Sauerstoffgehalt des Wassers und über die für dieselben giftigen Mengen im Wasser gelöster Kohlensäure.* Chlopin u. Nikitin haben durch zahlreiche Unterss. bewiesen, dafs die Naphta und die Naphtaprodd. im W. in bestimmbaren Mengen l. sind und damit tödlich giftige Einw. auf die Fische ausüben können. Um den schädlichen Einflufs des O-Mangels auf die Fische während der Versuchszeit auszuschliefsen, wurden von ihnen die wichtigsten Lebensbedingungen der Fische untersucht und besonders die Verhältnisse zu dem im W. gel. O ermittelt. Rotaugen u. Kaulbarsche verlangten zu ihrem Leben nicht $>$1 ccm im W. gel. O im Liter, und sie gingen erst bei einem Gehalt von nur 0,51—0,68 ccm O in 1 l zu Grunde. Weitere Unterss. auf Veranlassung Chlopin's lehrten, dafs bei Einhaltung gewisser Bedingungen die Fische auch in Leitungswasser ohne besonders bemerkbaren Schaden leben können.

Bei einem Gehalt des W. von 1,5 ccm O im Liter waren alle Fische gesund, selbst in sehr kleinen Wassermengen, unter 1 ccm oder weniger O im Liter erhoben sich die Fische unter die Wasseroberfläche und schnappten nach Luft. Dabei machten sie oft starke Bewegungen mit den Flossen, sprangen über die Wasseroberfläche, wodurch dem W. mehr Luft zugeführt wurde. Die ersten Asphyxieerscheinungen machten sich im Mittel bei 0,91 ccm O bemerkbar, und der Tod trat bei 0,66 ccm O im Liter ein. Dabei waren am empfindlichsten gegen O-Mangel Weifslinge (sie starben bei 0,58, 0,62, 0,74, 0,72 ccm O im Liter), Brachse und Rotaugen konnten dagegen in W. mit noch geringerem O-Gehalt leben. Bei obigen Unterss. konnte die Menge des CO_2 nicht diejenige überschreiten, welche dem zur Atmung verbrauchten O entsprach, und diese konnte wegen ihrer geringen Menge den Fischen keinen Schaden zufügen.

Bei Unterss. über die tödliche Menge des CO_2 für Fische ergab sich, dafs bei den Fischen bei einem Gehalt von $>$126 mg von freiem CO_2 in 1 l W. eine schädliche Einw. beginnt, während zur Tötung der Fische eine Lsg. von $>$280 mg von freiem CO_2 erforderlich war. Ein Gründling vertrug sogar noch 56 mg CO_2 in 1 l mehr. Solche Mengen CO_2 können sich in Aquarien durch den Atmungsvorgang der Fische niemals ansammeln. Organische Stoffe, die durch den Stoffwechsel der Fische ins W. gelangen, üben selbst in gröfserer Menge auf die Fische eine schädliche Einw. nicht aus. Von Wichtigkeit ist nur der im W. gel. O. Im allgemeinen macht sich bei den Fischen bei einem O-Gehalt von ca. 1 ccm auf 1 l ein Unwohlsein bemerkbar, bei 0,5—0,8 ccm auf 1 l dagegen — je nach deren Art und Individualität — gehen die Fische Grunde. — Die Bestimmung des im W. gel. O geschah nach WINKLER's, und die des halbgebundenen und freien CO_2 nach VON PETTENKOFER's Methode. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **4.** 631—38. 15/7. Dorpat. Hyg. Univ.-Inst.)

HEFELMANN.

A. Chauveau und **Tissot**, *Kann in einer Atmosphäre, die durch Gegenwart von Schwefelwasserstoff deletär geworden ist, eine Vergiftung durch die Haut oder die äufseren Schleimhäute eintreten?* Vff. weisen nach, dafs diese Frage zu verneinen ist, und dafs nur bei Einatmung des H_2S dessen Giftwirkung zu Tage tritt. In einem abgeschlossenen Luftraum mit mehr als 8‰ H_2S, in welchen ein Kontrollhund augenblicklich zu Grunde ging, befand sich ein Versuchshund, dessen Atmungsorganen durch eine Trachealkanüle von aufsen reine Luft zugeführt wurde, während der 1-stündigen Versuchtsdauer vollständig wohl. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133.** 137—38. 15/7. Paris.)

BURIAN.

S. Salaskin, *Über die Bildung des Leucinimids bei der peptischen und tryptischen Verdauung des Oxyhämoglobins, resp. des Globins.* Das Leucinimid ist, abgesehen von seiner synthetischen Darst. aus dem Leucin, bisher nur als Prod. der S-Spaltung der Eiweifskörper erhalten worden. Vf. gelang es nun aber, dasselbe auch bei protahierter peptischer und tryptischer Verdauung von Oxyhämoglobin (bezw. Globin) nachzuweisen. Diese Leucinimide sind aber miteinander nicht identisch. Die aus der tryptischen Verdauung stammenden Leucinimidkrystalle sind in Solvenzien (h. W., h. A., Ä., Essigester) schwerer l., als die bei der peptischen Verdauung erhaltenen, und zeigen konstant den F. 295—296°, während die letzteren keinen konstanten F. besitzen, sondern in verschiedenen Darst. bei 250—274° schmolzen. Ähnliche Unterschiede sind bereits zwischen dem synthetischen und dem durch Eiweifsspaltung dargestellten Leucinimid beobachtet worden. Während das erstere den F. 269—270° besitzt und anscheinend mit dem aus der peptischen Verdauung stammenden Leucinimid identisch ist, hat das von COHN bei der Hydrolyse von Eiweifsstoffen erhaltene Leucinimid, gleich dem durch tryptische Verdauung gewonnenen Prod., den F. 295—296°. Es scheinen also verschiedene isomere Leucinimide zu ent-

stehen. Vf. glaubt, dafs dieselben nicht etwa sekundäre Umwandlungsprodd. von primär aus den Eiweifskörpern abgespaltenem Leucin darstellen, sondern dafs sie vielmehr im Eiweifsmolekül bereits vorgebildet enthalten sind. (Ztschr. physiol. Ch. **32**. 592—97. 6/7. [29/5.] Petersburg. Chem Lab. d. Inst. f. experiment. Medizin.)

Burian.

E. Pflüger, *Die Resorption der Fette vollzieht sich dadurch, dafs sie in wässerige Lösung gebracht werden.* In Fortführung seiner früheren Unterss. (Plüger's Arch. **85**. 1; C. **1901**. I. 1231) hat Vf. eine grofse Zahl von Verss. über Lsg. und Verseifung der Fettsäuren durch Galle u. Alkali angestellt, deren wichtigste Ergebnisse die folgenden sind. *Ölsäure* wird durch $1^0/_0$ige Sodalsg. bei 37° C. nur sehr langsam und unvollständig in Natriumoleat übergeführt. Zusatz von Ochsengalle zu dem Gemenge von Ölsäure und Sodalsg. bewirkt zwar reichlichere Lsg. der Ölsäure, begünstigt aber deren Verseifung nicht. Für die Löslichkeit der Ölsäure in der Galle gelten die nachfolgenden Werte: 100 ccm frische (alkal.), neutralisierte oder schwach angesäuerte Ochsengalle lösen 4—5 g Ölsäure — dieselbe Zahl geben bekanntlich auch Moore u. Rockwood an; wird der Galle aber Sodalsg. zugesetzt, so lösen 100 ccm der ersteren 7—10 g Ölsäure, ohne dafs dabei indessen eine reichlichere Verseifung der S. Platz greift. — Anders verhalten sich die festen Fettsäuren, *Palmitin-* und *Stearinsäure*. Dieselben werden durch verd. Sodalsg. bei 37° zwar nur spurenweise verseift; dagegen werden sie durch Galle bei Ggw. von Soda (nicht aber ohne letztere) zu einem grofsen Teile in Seife übergeführt, die sich — wegen der Schwerlöslichkeit der Na-Salze der Palmitin- und Stearinsäure — als Nd. absetzt. Erheblich verstärkt wird sowohl die schwache verseifende Wirkung reiner Sodalsg., wie auch die kräftige verseifende Wirkung des Gemenges von Galle und Soda durch die Anwesenheit von freier Ölsäure. Diese letztere erhöht die Löslichkeit der Palmitin- und Stearinsäure in der Galle. Der Widerstand, den die Ölsäure der Verseifung durch Galle + Soda entgegensetzt, hat somit physiologische Bedeutung; denn freie unverseifte Ölsäure ist nötig, um die festen Fettsäuren der Verseifung zugänglich zu machen.

Die Neutralsalze der Fettsäuren befinden sich, in W. gel., im Zustande hydrolytischer Dissociation. Hieraus läfst sich eine Vorstellung über die Resorption der verseiften Fette ableiten, welche den Einwand beseitigt, dafs zu wenig Alkali im Darme sei, um die Verseifung des gesamten resorbierten Fettes zu erklären. — Während der Fettresorption ist die Rk. des Dünndarminhaltes und der Dünndarmschleimhaut bald alkalisch u. bald sauer. Welche Rk. vorhanden ist, hängt ab von dem Verhältnis der Verseifungsgeschwindigkeit zu der Geschwindigkeit der Absonderung des Natriumcarbonats ab. Bezüglich der theoretischen Auseinandersetzungen sei auf das Original verwiesen. (Pflüger's Arch. **86**. 1—46. 13/7. Bonn. Physiol. Lab.)

Burian.

Cipollina, *Über die Oxalsäure im Organismus.* Die menschlichen u. tierischen Organe enthalten nur kleine Mengen von Oxalsäure, am meisten die Milz, abgesehen von der Thymusdrüse; dieser Gehalt der Organe an Oxalsäure ist im ganzen doch ca. zehnmal so grofs, als das Maximum der 24stündigen Ausscheidung durch den Harn. Die Milz, vielleicht auch die Leber und die Muskeln sind im stande, aus Harnsäure durch Oxydation Oxalsäure zu bilden. Unsere Nahrungsmittel enthalten so viel an dieser S., dafs die Menge bei der Ernährung von Individuen, die an durch Oxalsäure verursachten Störungen leiden, in Betracht kommt. (Berl. klin. Wchschr. **38**. 544—47. Genua. Chem. Lab. pathol. Inst. Berlin.) Proskauer.

Ernst Bendix, *Über physiologische Zuckerbildung nach Eiweifsdarreichung.* Bekanntlich enthalten einige Eiweifsstoffe ein Kohlehydratradikal; so läfst sich z. B. aus Ovalbumin nach Langstein (Ztschr. physiol. Ch. **31**. 49; C. **1901**. I. 47) Chitosamin abspalten. Dagegen besitzt das Caseïn keine Kohlehydratgruppe. Vf. stellte

sich nun die Aufgabe, zu ermitteln, ob nach Darreichung eines zuckerhaltigen Eiweiſskörpers, wie Ovalbumin, im Tierkörper mehr Zucker gebildet wird, als nach Verfütterung eines zuckerfreien Eiweiſsstoffes, wie Casein. Zur Entscheidung dieser Frage sind zwei Wege gangbar: entweder der nach der Fütterung im Organismus gebildete Zucker wird in den Urin übergeführt und so der Messung zugänglich gemacht, u. zwar mit Hilfe von Phlorhizin, welches bekanntlich durch renale Wirkung den Zucker, sobald er die Nieren passiert, dem Körper entzieht; oder aber es wird die nach der Fütterung im Körper entstandene Glykogenmenge bestimmt. In beiden Fällen muſs der betreffende Organismus zuerst durch Hunger (nach vorausgehender Fettfütterung) u. durch anstrengende Muskelarbeit glykogenfrei gemacht werden, um Zucker, bezw. Glykogen, die aus früher gereichter Nahrung stammen, auszuschlieſsen. Nach beiden Methoden führte Vf. nun mit Casein, Leim und Ovalbumin Verss. an Hunden aus. Es ergab sich, daſs nach Verfütterung kohlehydrathaltiger Eiweiſskörper (Ovalbumin) bei glykogenfreien Tieren weder der Phlorhizindiabetes, noch auch die Glykogenbildung stärker ist, als nach Verfütterung kohlehydratfreier Eiweiſsstoffe (Casein, Leim). Die Angaben von Schöndorff, Blumenthal und Wohlgemuth, wonach weder nach Casein-, noch nach Leimdarreichung Glykogenbildung eintreten soll, beziehen sich auf Kaltblüter. Bei den Warmblütern tritt dagegen nach Verfütterung jener kohlehydratfreien Eiweiſskörper eine ebensolche oder sogar eine stärkere Glykogenbildung auf, wie nach Verfütterung des kohlehydrathaltigen Eieralbumins. (Ztschr. physiol. Ch. **32**. 479—503. 6/7. [30/4.] Berlin. Tierphysiolog. Inst. d. kgl. landwirtschaftl. Hochschule.) Burian.

Henry Stassano, *Über die Rolle der Leukocyten bei der Ausscheidung.* Die Leukocyten beladen sich mit den in Zirkulation befindlichen, gel. Substanzen, wenn diese für den Organismus unnötig oder schädlich sind, um sie in den Darm u. die verschiedenen Ausscheidungsorgane abzuleiten. Um dieses zu beweisen, injizierte Vf. Hunden, die durch Morphium narkotisiert waren, oder denen zuvor eine groſse Menge Pepton intravenös eingespritzt war, Sublimat. In beiden Fällen, sei es, daſs durch die Narkose die Diapedesis der Leukocyten beträchtlich reduziert wurde, sei es, daſs durch die intravenöse Einführung des Peptons ein weitgehender Zerfall der Leukocyten hervorgerufen wurde, erfolgte die Überführung des Hg in den Darm in weit schwächerem Maſse, als bei n. Hunden von gleichem Gewicht und gleichem Alter. Der Hg-Gehalt der Nieren schwankte bei den n. und den narkotisierten Hunden kaum. Wie auch aus den weiteren Ausführungen des Vf.'s hervorgeht, ist die Beteiligung der Leukocyten an der Ausscheidung ohne Zweifel eine der wichtigsten Funktionen des leukocytären App. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 110—13. [8/7.*].) Düsterbehn.

A. A. Kuliabko, *Über das Urein des Dr. Moor und seine physiologischen Wirkungen.* Unter dem Namen „*Urein*" hat W. Ovid Moor ein Prod. beschrieben, welches durch Extraktion des bei 50° eingedampften Harnes mit absol. A., Fällen des alkoh. Auszuges mit alkoh. Oxalsäurelsg. in Eiseskälte (Beseitigung des Harnstoffes) und Abdest. des A. bei 50° gewonnen wird. Es hinterbleibt ein gelbliches Öl von bitterem Geschmack, groſser Toxizität und der Fähigkeit, $KMnO_4$ bereits in der Kälte zu zersetzen. Dies „Urein" hält Moor für die Ursache der Urämie. Vf. zeigt nun, daſs das Urein kein einheitlicher Stoff, sondern eine Kreatinin, Pigmente und anorganische Salze enthaltende gesättigte Harnstofflsg. ist. Daneben müssen allerdings Substanzen vorhanden sein, die $KMnO_4$ schon in der Kälte reduzieren, und die die Giftwirkungen des „Ureïns" verursachen. Vf. hält den von Pouchet aus Harn gewonnenen und als „matière extractive de l'urine" bezeichneten Sirup für fast identisch mit Moor's Urein, vor welchem der erstere die gröſste Reinheit voraus habe. Die Prodd. von Moor u. Pouchet sind vor allem dadurch interessant, daſs

sie die giftigen u. die reduzierenden Eigenschaften des normalen Harns in konzentriertester Form enthalten. Zum Schlusse beschreibt Vf. die bei Fröschen u. Kaninchen nach subkutaner und intravenöser Injektion des „Ureïns“ auftretenden Intoxikationserscheinungen. (Bull. Acad. St. Pétersb. **13.** 489—508. 16/7. [13/12. 1900.].)
BURIAN.

W. Ovid Moor, *Weitere Untersuchungen über Ureïn, den hauptsächlichsten organischen Bestandteil des menschlichen Harns.* Im Gegensatze zu KULIABKO (vergl. vorsteh. Ref.), der das „*Ureïn*“ des Vf.'s für ein Gemenge hält, dessen Hauptanteil in quantitativer Hinsicht durch Harnstoff gebildet wird, sieht Vf. im „Ureïn“ einen wohlcharakterisierten Körper. Zur Darst. des Ureïns verfährt Vf. jetzt folgendermaßen: Der Harn wird bei 45—50° zum dicken Sirup eingedampft, dann in der Kälte in A. aufgenommen. Die dekantierte alkoh. Lsg. wird mit gepulverter Tierkohle geschüttelt und dann bei 40—45° eingedampft. Nach der vollständigen Verjagung von A. und W. wird der Rückstand mit Eis gekühlt und mit eiskaltem A. versetzt. Von den ausgeschiedenen Harnstoffkrystallen wird dekantiert, die alkoh. Lsg. wiederum bei 40—45° abgedampft und die soeben beschiebene Prozedur mehrmals wiederholt. Schließlich wird der letzte Rückstand noch für 24 Stunden in Eis gestellt. Das so erhaltene Ureïn ist ein goldgelbes Öl; es soll vier- bis fünfmal mehr Kohlenstoff enthalten als der Harnstoff und die Hauptmenge der N-haltigen Harnbestandteile ausmachen. Mit POUCHET's „matière extractive de l'urine“ ist das Ureïn nach der Ansicht des Vf.'s nicht identisch. (Bull. Acad. St. Pétersb. **14.** [16/5.*] Rom. — Sep. v. Vf.)
BURIAN.

Mineralogische und geologische Chemie.

Carlo Formenti, *Analysen angeblicher italienischer Bauxite.* Man nahm bisher an, daß auch in Italien, speziell in Calabrien sich *Bauxite* finden. FR. SALMOIRAGHI wies bereits die Irrigkeit dieser Annahme nach, und auch Vf. bestätigt, daß sich in Italien keine abbauwürdigen Vorkommnisse von Bauxiten finden. Die von ihm untersuchten angeblichen Bauxite — Vf. beschreibt eingehend die benutzten analytischen Methoden — ergaben folgende Zahlen in Prozenten:

Proben	1.	2.	3.	4.
Gewichtsverlust bei 100°	6,390	15,220	6,940	9,376
Gewichtsverlust bei der Veraschung	—	2,361	—	2,945
SO_3	—	0,256	—	0,781
SiO_2	64,494	50,739	72,886	53,023
Fe_2O_3	4,544	8,481	5,258	14,655
Al_2O_3	16,747	12,118	14,224	15,349
CaO	—	3,170	Spuren	1,161
MgO	—	Spuren	„	0,723
Unbestimmte Substanzen	7,825	7,655	0,692	1,987

Sie enthalten die für Bauxite charakteristischen Bestandteile ja zum Teil, aber in weit geringeren Mengenverhältnissen, als diese. (Gaz. chim. ital. **31.** I. 452—55. 3/7. 1901. [Dezember 1900.] Mailand. R. Scuolo superiore d'agricoltura.) ROTH.

A. Lacroix, *Über den Tephroit der Hautes-Pyrénées.* Vf. fand in der Nabias-Mine bei Aderville Körner und winzige Krystallaggregate von Tephroit inmitten devonischer Kalkschichten, deren Mn-Reichtum sich durch das Auftreten von Manganspat, Rhodonit u. Friedelit zeigt. Die kaum $1^1/_2$ mm überschreitenden Tephroit-

körner sind dunkelbraun, durchsichtig oder durchscheinend, weisen die Krystallformen und die optischen Eigenschaften der Mn-haltigen Glieder der Olivingruppe auf und gelatinieren sehr leicht in HCl. Der *Viellaurit* LIENEAU's stellte sich als Gemenge von 51 Tln. Manganspat und 49 Tln. Tephroit, der *Torrensit* desselben Autors als Gemenge aus 45 Tln. Manganspat und 51 Tln. Rhodonit heraus. (Bull. du Mus. d'hist. nat. Paris **1899**. 258—60; N. Jahrb. f. Mineral. **1901**. II. 57. Ref. SOMMERFELDT.) HAZARD.

E. Manasse, *Stilbit und Foresit im Elbaner Granit.* Der *Stilbit* überkrustet als gelblichweiſse aus radiärangeordneten Kryställchen bestehende M. die Drusenmineralien (Turmalin etc.). Mittlere Zus. 1. Der Formel $H_4(Na_2 \cdot Ca)Al_2Si_6O_{18} \cdot 4H_2O$ entsprechende Zahlen unter 1a. 11,87% des W. entwichen unter 250°, 5,68% bei höherer Temperatur. Bei einem anderen Vers. entwichen an W. 1,09% im Exsikkator nach 12 Tagen, 2,30% bei 100—110°, 7,84% bei 180—185°, 11,87% bei 250 bis 255°, 14,80% bei 350°, 17,55% beim Glühen. Zum Teil wird das W. wieder aufgenommen. Bis 235° gingen in einem Falle 11,72% W. weg, die in 24 Stunden bis auf 2,79% wieder aufgenommen wurden. Nach dem Glühen wurde fast kein W. mehr aufgenommen, das Pulver zeigte keine Krystallform und keine Einw. auf das polarisierte Licht. — Kugelige u. büschelförmige Krystallgruppen besaſsen die mittlere Zus. 2. Wasserverlust 1,07% im Exsikkator nach 7 Tagen, 1,84% bei 75°, 3,73% bei 115—120°, 4,97% bei 180°, 9,93% bei 245°, 12,92% bei 340—345°, 14,98% bei Glühhitze. Das W. wird auſser nach dem Glühen ganz oder teilweise wieder aufgenommen. Offenbar liegt ein SiO_2-reicher *Desmin* vor. — *Foresit* bildet stets schneeweiſse Krusten oder auch sehr dünne Tafeln, meist auf Turmalin, selten auf Orthoklas und Quarz. D. 2,09, Zus. 3., der Formel $12SiO_2 \cdot 4Al_2O_3 \cdot 2CaO(Na_2O) \cdot 13H_2O$ unter 3a. Wasserabgabe: 8,21% bei 260°, 8,11% über 260°. Vf. vermutet Isomorphismus mit dem Desmin, wobei H des Desmins durch die einwertige Gruppe $Al(OH)_2$ ersetzt wird. Nach durchgeführten Analysen der Granitverwitterungsprodd. besteht wohl kein Zweifel, daſs die Stilbitmineralien der Zers. des Orthoklases ihre Entstehung verdanken und ebenso vielleicht noch einige andere Zerolithe, während andere sekundäre Mineralien der Drusen aus anderen primären hervorgegangen sind, so Castor u. vielleicht auch Pollux aus Lepidolith u. Turmalin, und jene haben ihrerseits wieder Hydrocastorit und Desmin geliefert, die sie inkrustieren.

	H_2O	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	Summe
1.	17,75	56,59	17,73	7,03	1,73	—	100,83
1a.	17,20	57,64	16,25	8,91		—	100,00
2.	14,94	61,51	15,01	6,74	1,91	—	100,11
3.	16,66	48,93	27,56	5,16	1,14	Sp.	99,45
3a.	15,83	48,98	27,62	7,57	—	—	100,00.

(Atti Soc. tosc. d. Scienze nat. Pisa. Memorie. **17**. 27 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. **1901**. II. 28—31. Ref. M. BAUER.) HAZARD.

A. Gawalowski, *Untersuchung einiger industriell verwertbarer Mineralien.* In einer Einsattelung zwischen zwei Basaltkegeln bei Kaaden in Nordböhmen wurde ein *grünerdeähnlicher Lehm* oder Letten gefunden. Nach Analyse 1. liegt zwar keine eigentliche Grünerde vor, doch soll man in gröſserer Tiefe thatsächlich auf Glaukonit, bezw. Seladonit gekommen sein. Die Verwendung des chloritischen Mergels zu Cement und hydraulischem Kalk ist naheliegend. D. bei einem Gehalt von 26,6% W. 1,8, lufttrocken 2,5. — Ein angeblicher Kalkstein aus Südmähren ist nicht solcher, sondern zeigt schiefrigen Bruch u. ein perlmutterblättriges, glimmerblättchenartiges Gefüge. D. 2,6, Härte 4—5. Zus. 2. Ausgezeichnetes Material für hydraulischen Kalk.

	H_2O	H_2O (gebunden)	SiO_2 u. in HCl unl.	Al_2O_3	$Fe_2O_3 + FeO$
1.	26,6	3,0	59,5	4,2	1,1
2.	—	—	31,4	4,3	

	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	CO_2	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$CaSO_4$
1.	1,0	1,6	Sp.	3,0	Sp.	—	—	—
2.	—	—	—	—	—	54,6	2,2	7,5.

(Österr. Chemiker-Ztg. **4.** [Neue Folge] 326—27.) Etzold.

A. F. Rogers, *Mineralogische Notizen. Calcit.* Krystalle mit der seltenen Pyramide der zweiten Ordnung {8·8·$\overline{16}$·3} wurden in der Bleiregion am obern Mississippi beobachtet. An einem Calcit aus der Seguache Co., Colorado, wurde die neue Form k{49·41·$\overline{90}$·8} gemessen. An einem solchen von Frizington, England, dominierte die neue Pyramide II. Ordnung x{5·5·$\overline{10}$·1}. — *Bleiglanz* fand sich mit Sphalerit und Calcit vereint auf einer Stufe unbekannter Herkunft u. wies die neue Form {13·1·1} auf. — *Leadhillit* bildete, mit Linarit und Caledonit vereint, matt seegrüne, kurze Prismen oder dicke Tafeln von hexagonalem Habitus in den Cerro Gordo Mines, Inyo Co., Cal. Er löst sich unter Aufbrausen in HNO_3 und hinterläßt einen weißen Rückstand. — *Linarit* u. ebenso *Caledonit* kommt außer an dem eben genannten Ort in den Vereinigten Staaten noch in der Alice Mine, nahe Butte City, Mont., u. in der Daly Mine, Park City, Utah, vor. (Am. J. Science, Silliman [4] **12.** 42—48. Columbia University. New-York.) Etzold.

L. Jatschewski, *Die Alibertsche Graphititlagerstätte auf dem Botogolskij-Golez.* Die Lagerstätte ist seit 1838 bekannt, 1848 von Alibert gekauft, 1858 auflässig geworden. Die nächste Umgebung setzt sich aus wechsellagernden oft überkippten Biotitgneißen, Glimmer-, Thon-, Kieselschiefern und graphit- und graphititreichen Kalksteinen zusammen, während der Berggipfel selbst aus graphithaltigem Nephelinaugitsyenit besteht. Der Graphit des letzteren nun ist stets mit Augit associiert und bildet kleine Häufchen oder Körnchen, nie Krystalle. Augit und Graphit bilden gegenseitig u. beide zusammen im Nephelin Einschlüsse. Der Feldspat ist Orthoklas und Mikroklin, Orthoklas- und Mikroklinperthit. Das ganze Gestein steht dem Laurvikit nahe und schließt Schollen grobkörnigen Kalksteins ein. Der Schacht setzt in grobkörnigem Nephelinsyenit auf (Gemengeteile: Mikroklin, Mikroperthit, Mikroklinperthit, Nephelin, Augit, Biotit, Hornblende, lokal viel Graphit, ferner Sodalith, Titanit, Pyrit; an einer anderen Stelle fehlt der Nephelin, u. Graphit überwiegt in Nestern u. Bändern alle anderen Gemengteile). Der Graphit gehört z. Tl. zum Graphit z. Tl. zum Graphitit im Sinne Luzi's. D. schwankt zwischen 2,06 u. 2,401. Im O-Strom verbrennt er ziemlich schnell, im Bunsenbrenner verlor er in einer Stunde 17,24°/₀, in einer Sodaschmelze in der nämlichen Zeit 16,31°/₀. Diese Umstände bestimmen Vf., entgegen Weinschenk die Trennung von Graphit und Graphitit beizubehalten und auch dem Schungit Inostranzeff's und Graphitoid Sauer's Existenzberechtigung zuzusprechen. Graphit sei ausschließlich die krystallinische Varietät, Graphitit eine Kollektivbezeichnung der graphitähnlichen Substanzen, die kein Aufblähungsvermögen besitzen und sich in Oxydationsmitteln nicht lösen. Der Graphit und Graphitit der Alibert'schen Lagerstätte ist nach Vf. den vom Syenit durchbrochenen, kohlige Substanzen enthaltenden Kalken und krystallinen Schiefern entnommen, von denen einige geradezu als Graphitschiefer bezeichnet werden könnten. Die Möglichkeit einer anorganischen Entstehung wird nicht anerkannt. (Explorations géol. et minières le long du chemin de fer de Sibérie **11.** 19—56; N. Jahrb. f. Mineral. 1901. II. 74—77. Ref. Doss.) Hazard.

J. Lorié, *Die Brunnengase in den Niederlanden.* Die neuerdings auch industriell

verwerteten Brunnengase in Holland und Friesland steigen teils von selbst in die Höhe, teils werden sie mit W. ausgepumpt und von diesem durch „Separatoren“ getrennt. Das Brunnengaswasser stammt meist aus einer Tiefe von 25—32 m, seine Steighöhe liegt stets unter dem Spiegel des benachbarten höheren W.'s. Das Gas ist im W. absorbiert bis zu 6%. Das W. enthält immer NaCl, bisweilen auch Phosphorsäure und Alkalicarbonate. Das Gas besteht bis 86,5% aus Sumpfgas, CH_4, dann N, CO_2, H und CO. Zwei Analysen gaben:

CH_4	CO_2	N	O	K	CO
97,7*)	10,4	9,0	0,5	0,4	—
74,8	3,4	16,2	0,4	4,6	0,6

*) wohl 79,7.

Die Bohrtiefen liegen zwischen —12 und —80 m. Die Bodenart ist meist scharfer Diluvialsand oft mit Muschel-, auch Pflanzenmassen. Muschelreste finden sich stets, und aus der Zers. von Muscheltieren dürfte das Gas stammen. Möglich wäre auch eine Entstehung aus Cellulosegärung, da die Gasbrunnen geographisch mit dem grofsen Moorgebiet zusammenfallen. (Tijdschr. k. Nederl. aardrijkskundig Genotsch. Leiden. **1899**. 35 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. **1901**. II. 84. Ref. GEINITZ.)
HAZARD.

F. Parmentier, *Über die intermittierende Quelle von Vesse in der Nähe von Vichy.* Diese durch Bohrung in der Tiefe von 115 m erschlossene Quelle ist innerhalb 25—27 Stdn. nur dreimal, und zwar je eine Stunde, in Thätigkeit, wobei sie nach einer stürmischen CO_2-Entw. in einer 7—8 m hohen Wassersäule je 18—20000 l 31° w. W. folgender Zus. liefert:

Mineralrückstand	5,354	Eisenoxydul	0,002
Freie CO_2	1,046	Kalk	0,135
Gebundene CO_2	3,691	Magnesia	0,048
Salzsäure	6,352	Kali	0,117
Schwefelsäure	0,147	Natron	2,778
Arsensäure	0,0015	Lithion	0,008
Phosphorsäure	0,003	Thonerde	Spuren
Kieselsäure	0,0775	Organische Substanz	—

Das W. ist völlig steril und bleibt, in Flaschen gefüllt, klar. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 120—21. [8/7.*].) DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

H. Pellet, *Bestimmung der Phosphorsäure des Ammoniumphosphomolybdats.* Gegenüber LEDOUX (C. **1901**. I. 134) weist Vf. darauf hin, dafs er in mehreren Arbeiten die von LEDOUX aufgestellten Bedingungen zur Erlangung eines reinen Ammoniumphosphomolybdats genau angegeben habe. Die Vorteile des Fällens in der Kälte unter $^1/_2$-stündigem Rühren mit einem besonderen App. gegenüber dem Fällen im sd. Wasserbade, von denen LEDOUX redet, kann Vf. nicht einsehen und befürchtet, dafs bei Ggw. von viel Fe und anderen Verunreinigungen wenig P_2O_5 in der Kälte nicht vollständig ausgefällt werde. — Anhangsweise befürwortet Vf. nochmals, P_2O_5 als Ammoniumphosphomolybdat zur Wägung zu bringen und nicht erst in $Mg_2P_2O_7$ überzuführen, da die Genauigkeit der Bestimmung dadurch nur beeinträchtigt werde. (Ann. Chim. anal. appl. **6**. 248—51. 15/7.) HEFELMANN.

A. Hollard, *Bestimmung des Silbers in schwefelhaltigen Mineralien.* Das Erz wird mit einem Gemisch von Königswasser u. H_2SO_4 zers. u. die Lsg. zur Trockne

gebracht, wobei aller S als SO_2 entweicht. Man kann mit einer sehr kleinen Menge des Säuregemisches sehr große Mengen Schwefelerz zers. und den Verdampfungsrückstand mit wenig HCl enthaltender HNO_3 aufnehmen, AgCl abfiltrieren u. elektrolytisch zu Ag reduzieren. — 1. Bestimmung des Ag in Ag-armem Kupferkies. Man zers. 100 g Kies mit einer Mischung von 100 ccm konz. H_2SO_4 und 300 ccm Königswasser (3 Vol. 36° HNO_3 und 1 Vol. 22° HCl). Man raucht das Säuregemisch bis zum fast völligen Verschwinden der dicken weißen H_2SO_4-Dämpfe ab und nimmt den Rückstand mit einer Mischung von 75 ccm W., 5 ccm HCl und 20 ccm HNO_3 auf. Das Unlösliche, das alles Ag enthält, wird abfiltriert, mit h. W. ausgewaschen. Alsdann l. man das AgCl mit KCN-Lsg., filtriert, verd. das Filtrat, das 2% KCN enthalten soll, auf 250 ccm und fällt Ag durch einen Strom von 0,05 Amp. aus; nach einigen Stunden ist die Fällung vollendet. Das elektrolytische Ag wird in 100 ccm einer 1 + 1 verd. HNO_3 gel., die Lsg. zur Verjagung der nitrosen Dämpfe aufgekocht u. in derselben nach dem Erkalten Ag nach VOLHARD titrimetrisch bestimmt. Ist der Kupferkies stark Pb-haltig, so behandelt man den in Königswasser unl. Rückstand behufs Lsg. des $PbSO_4$ mit NaOH-Lsg. von 12° Bé. und extrahiert dann erst das AgCl mit KCN-Lsg. — 2. Bestimmung des Ag in Ag-armem Bleiglanz. 100 g Glanz werden mit 140 ccm HNO_3 u. 600 ccm W. gel., die Lsg., ohne zu filtrieren, mit einigen Tropfen konz. $PbCl_2$-Lsg. versetzt und auf 80° erwärmt, bis sich der AgCl-Nd. zusammengeballt hat. AgCl wird abfiltriert, mit KCN-Lsg. ausgezogen und weiter wie unter 1. verfahren. (Ann. Chim. anal. appl. 6. 251—53. 15/7.) HEFELMANN.

A. Biltéryst, *Unterscheidung der Albumine, Syntonine, Albumosen und Peptone des Muskels.* 1. *Lösliche Muskelalbumine.* Durch Extraktion mit k. W. aus knochen-, sehnen- und fettfreiem Ochsenfleisch erhalten. — 2. *Lösliche Muskelsyntonine.* 100 g obigen Ochsenfleisches wurden h. in 100 g NaOH-Lsg. (D. 1,035) gel., die Lsg. ½ Stunde gekocht, mit HCl neutralisiert u. filtriert. — 3. *Lösliche Muskelalbumosen.* 100 g Fleisch, 100 g W., 5 g aktives Pepsin und 1 g HCl von 22° Bé. werden 8 Stunden bei 45° C. digeriert unter häufigem Umrühren; alsdann wird zum Sd. erhitzt, filtriert, mit Na_2CO_3 neutralisiert und nochmals filtriert. Die Lsg. enthält außer Albumosen noch Pepton, Extraktivstoffe etc. — 4. *Muskelpeptone.* Dargestellt wie unter 3. Zur Trennung von den Albumosen dient 95%ig. A., wodurch letztere ausgefällt werden.

Zur Unterscheidung der Präparate aus Rindsmuskelfleisch können folgende Rkk. dienen:

Reagens	Albumine	Syntonine	Albumosen	Pepton
Löslichkeit in W.	teilweise l.	löslich	löslich	löslich
Löslichkeit in 95%ig. A.	unlöslich	unlöslich	unlöslich	zl.
Wärme	koaguliert beim Kochen	nicht koaguliert		
Essigsäure	Nd.	Nd.	kein Nd.	kein Nd.
HCl	Nd.	Nd.	kein Nd.	kein Nd.

Reagens	Albumine	Syntonine	Albumosen	Pepton
HNO_3	Nd.	Nd., lösl. in der Wärme, entsteht beim Erkalten wieder	schwache Trübung, klärt sich in der Wärme, entsteht wieder beim Erkalten	kein Nd.
Ferrocyankalium und Essigsäure	Nd.	Nd.	schwache Trübung	kein Nd.
$(NH_4)_2SO_4$	Nd.	Nd.	Nd.	kein Nd.
Biuretreaktion	keine Rosafärbung			Rosafärbung, zeigt sich scharf in der alkoh. Lsg.

(Ann. Chim. anal. appl. **6**. 241—43. 15/7. Brüssel.) Hefelmann.

A. J. Ferreira da Silva, *Über die Empfindlichkeit der Methoden zum Nachweis der Salicylsäure in den Weinen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 726—31. 20/7. — C. **1901**. II. 446.) Hesse.

Hans Proelss, *Beiträge zum Nachweis von Alkaloiden, Glucosiden und Bitterstoffen bei forensisch-chemischen Arbeiten.* III. Über die Widerstandsfähigkeit von Alkaloiden, Glucosiden und Bitterstoffen bei Fäulnisprozessen. (Fortsetzung von S. 236.) Es wurden je 500 g Fleisch u. Blut mit je 0,5 g Brucin + Strychnin, Morphin + Strychnin, Codeïn, Atropin, Veratrin, Colchicin, Digitalin, Pikrotoxin u. 2 g Opium gemischt, die Mischungen in Gläsern 14 Tage der Luft ausgesetzt, die Gläser darauf in eine Kiste gepackt, letztere zugenagelt und etwa 20 cm tief in die Erde gegraben. Nach $4^1/_2$ Monaten wurde die Kiste wieder ausgegraben, der zum Teil zers. Inhalt eines jeden Glases für sich durchgemischt und 100 g der M. zur Unters. verwendet. Nachweisen ließen sich sehr scharf: Strychnin, Brucin, Codeïn, Colchicin, Veratrin; schwach: Pikrotoxin, Digitalin, Opiumalkaloide, Morphin; nicht: Atropin. Die mit den faulenden MM. wieder gefüllten Gläser wurden von neuem in die Kiste gepackt u. vergraben. Nach weiteren $3^1/_2$ Monaten ließen sich (in 200 g M.) noch nachweisen: Colchicin, Brucin, Veratrin, Strychnin, Codeïn und Morphin. Es ergab sich ferner, daſs Strychnin und Brucin gut und leicht nebeneinander nachgewiesen werden können, und daſs andererseits Strychnin u. Morphin wirklich gegenseitig die Rk. zu stören scheinen. — Daſs Morphin hier so lange nachweisbar war, läſst sich vielleicht dadurch erklären, daſs bei diesen Verss. Morphin nur mit den Leichenteilen gemischt worden war, während es bei früheren Verss. zuerst in den lebenden Organismus eingeführt wurde. Es scheint dieser Umstand auch auf die Nachweisbarkeitsdauer der anderen Alkaloide von Einfluſs zu sein. — Die Abhandlung enthält einen ausführlichen Litteraturnachweis über diesen Gegenstand. (Apoth.-Ztg. **16**. 492—93. 13/7.) Düsterbehn.

H. Quantin, *Beobachtungen bei der Handelsanalyse des Weinsteins.* Bei der französischen Kasseroleprobe (procédé à la casserole) findet ein Auskochen des Materials mit nachfolgender Wägung der aus der Lauge beim Erkalten ausgeschiedenen Krystallmenge statt. Diese annähernde Bestimmung des Weinsteins leistet für die Fabrikkontrolle gute Dienste und wird von Arbeitern ausgeführt. Es kommt alles auf den Kunstgriff an, genügend groſse Krystalle zu erhalten, die sich von der

Mutterlauge ohne wesentlichen Verlust trennen lassen, nämlich auf ein langsames Abkühlen. Unter Beibehaltung des Prinzips der Kasseroleprobe giebt Vf. eine Modifikation des Verf. an, wodurch das Trocknen und Wägen der Krystalle vermieden wird durch Titration der Lsg. des Materials u. der Mutterlaugen von der Kasseroleprobe unter Berücksichtigung der Temperatur bei der Ausscheidung der Krystalle. (Ann. Chim. anal. appl. **6**. 244—48. 15/7. Havre. Analyt.-chem. Lab.) Hefelmann.

A. Biltéryst, *Formaldehyd in der Milch.* Versetzt man Milchproben behufs Konservierung mit zu viel Formalin, so läfst sich das Fett weder nach dem Gerber'schen Verf., noch nach dem PAe.-Verf. (L. Liebermann's D. Ref.) isolieren. In diesem Falle mufs man Ä. oder ein anderes Extraktionsmittel anwenden. Zur Konservierung der Milchproben für die Analyse genügen zwei Tropfen Formalin auf 250 ccm Milch. Die polarimetrische Milchzuckerbestimmung mufs vor dem Formalinzusatz ausgeführt werden. (Ann. Chim. anal. appl. **6**. 253. 15/7. Brüssel.) Hefelmann.

A. Partheil, *Zur Kenntnis des Butterfettes.* I. **W. Peschges**, *Die kryoskopische Unterscheidung von Butter und Margarine.* Pouret (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 738—40; C. **99**. II. 540) fand bei der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung im Raoult'schen App. für Butterfett ein mittleres Molekulargewicht von 640 und für Margarinefett ein solches von 840. Die aus Kokosöl dargestellte Vegetaline gab der Butter nahestehende Zahlen. Da hiernach der Unterschied im Molekulargewicht von Butter und Magarine 200 betragen und ein Gehalt von 15% Margarine in einer Butter die Molekulargewichtszahl um 30—35 über die bei der Butter beobachteten Maximalzahlen erhöhen würde, so hält Pouret die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Zweifelsfällen für den Nachweis einer Butterfälschung für entscheidend. Aus den Grenzwerten für die Köttstorfer'sche Zahl bei Butter von 220 u. 240 ergiebt sich das Molekulargewicht des Butterfettes zwischen 716 und 763, aus der Köttstorfer'schen Zahl bei Margarine zwischen 192 u. 200 berechnet sich ein Molekulargewicht zwischen 840 und 875. Wären die Pouret'schen Mittelwerte thatsächlich zutreffend, so müfste das Butterfett chemisch wesentlich anders konstituiert sein u. könnte unmöglich aus Triglyceriden bestehen. Als Lösungsmittel verwendete Vf. wie Pouret Bzl. Sowohl bei Butterfett wie bei Margarine ergaben sich hierbei um rund 100 niedrigere Werte für das Molekulargewicht, als aus der Köttstorfer'schen Zahl. Hiernach ist nicht zu schliefsen, dafs das Butterfett chemisch anders konstituiert sei, als das Margarinefett. Wahrscheinlich scheiden sich bereits vor dem E. des Bzl. Teile des gel. Fettes aus. Um diese Fehlerquelle auszuschalten, bestimmte Vf. das Molekulargewicht beider Fette nach Beckmann's Siedemethode mit Bzl. als Lösungsmittel. Diese gefundenen Molekulargewichte waren noch niedriger als die nach der Gefriermethode erhaltenen. Dagegen wurden bei beiden Fetten normale Werte erhalten, als nach der Siedemethode Ä. als Lösungsmittel verwendet wurde. Ein Unterschied zwischen beiden Fetten, wie ihn Pouret gefunden haben will, tritt aber nicht in die Erscheinung. Die erheblich bequemer bestimmbare Köttstorfer'sche Zahl für die Unterscheidung von Butter und Margarine leistet sehr viel mehr als die von Pouret empfohlene Molekulargewichtsbestimmung, weil sie wenigstens scharfe Analysenzahlen liefert. (Arch. der Pharm. **239**. 358—63. 6/7. [14/5.] Bonn.) Hefelmann.

Karl Windisch, *Ergebnisse der Untersuchung reiner Naturweine des Jahres 1899.* Die Analysen beziehen sich meist auf Weine grofser Weingüter aus guten Lagen, die in ihrer chemischen Zus., ihrer Qualität und ihrem Wert vielfach weit über den zu erwartenden Durchschnittsweinen des Jahres 1899 stehen. Aufserdem sind sämtliche Weine Jungweine nach dem ersten Abstiche von der Hefe und deshalb nicht völlig durchgegoren, so dafs sie ausnahmsweise bis zu 1,96 g Zucker in

100 ccm enthalten. Untersucht wurden 39 Weifsweine, davon 29 aus dem Rhein- u. Maingau, 8 aus dem Moselthal u. 2 aus Unterfranken, aufserdem 2 Rotweine. Die in der Regel säurereichen Moselweine enthielten mit 2 Ausnahmen freie Weinsäure, wenig Extrakt und namentlich wenig Asche. — Der Extrakt nach Abzug der Gesamtsäure bleibt durchweg weit über der gesetzlichen Grenze von 0,1 g in 100 ccm, ebenso der Extrakt nach Abzug der nicht flüchtigen SS. weit über 1,1 g in 100 ccm. Der Säurerest nach Möslinger (nicht flüchtige S. minus freie Weinsäure und die Hälfte der halbgebundenen Weinsäure) ist meist sehr hoch und bleibt weit über der von Möslinger angegebenen Grenzzahl von 0,28 g in 100 ccm Wein. Auf 100 Tle. Extrakt kommen 6,5—9,7 Teile Asche, auf 100 Teile A. 5,6—14,4 Teile Glycerin. Bei 5 Proben konnte der Vergleich der Moste und der aus ihnen gewordenen Weine durchgeführt werden. Entsprechend der bekannten Erfahrung betrug der Alkoholgehalt des Weines, ausgedrückt in g in 100 ccm, annähernd den 10. Teil des Mostgewichts, ausgedrückt in Grad Öchsle. Die Säureabnahme während der Vergärung und Lagerung bis zum 1. Abstich schwankte innerhalb sehr weiter Grenzen von 15 bis 53%. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **4**. 625—31. 15/7. Geisenheim. Önochem. Vers.-Stat.) Hefelmann.

A. Jaboin, *Über eine neue Art der graphischen Darstellung von Harnanalysen.* Vf. ordnet die Kurve an einem Schema an, dessen Ordinaten die Prozentzahlen von 0—290%, und dessen Abscissen durch das Volum, den Rückstand, die Mineralstoffe, die Acidität, den N, Harnstoff, die P_2O_5, das Chlor und Urobilin gebildet werden. Die n. Zus. des Harns wird durch eine horizontale Linie bezeichnet, die mit der Ordinate 100% zusammenfällt. Die bei den Analysen des betr. Harns erhaltenen Maxima und Minima für die einzelnen Bestandteile werden in das Schema so eingetragen, dafs die Maxima durch eine zusammenhängende, und die Minima durch eine unterbrochene Kurvenlinie kenntlich gemacht werden. Auf diese Weise läfst sich nicht nur die absolute, sondern auch die relative Vermehrung oder Verminderung der einzelnen Harnbestandteile sofort überblicken. (J. Pharm. Chim. [6.] **14**. 50—54. 15/7. Paris.) Proskauer.

O. Freund, *Zur Methodik des Peptonnachweises im Harn und in den Fäzes.* Nach Salkowski (Berl. klin. Wchschr. **34**. 353; C. **97**. I. 1133) kann man bei Ggw. von Urobilingehalt des Harnes die Biuretrk. erhalten u. somit Albumosen („Pepton") im Harn irrtümlich vermuten. Die Entfernung des Urobilins mit Bleizucker, Bleiessig, Tierkohle oder Amylalkohol ist nach demselben Autor von keinem Erfolg, weil das Urobilin nur unvollkommen beseitigt wird, dann aber auch Verluste an Albumosen (Peptonen) eintreten. — Wenn man nach Bang verfährt (Fällen mit 8 g $(NH_4)_2SO_4$ auf 10 ccm Harn in der Wärme, Zentrifugieren, Zerreiben des Nd. mit A., Lösen des in A. unl. Teiles, mit dem man dann die Biuretrk. anstellt), so soll man nach Vf. dann, wenn nach der Fällung mit $(NH_4)_2SO_4$ ein rotes Alkoholextrakt erhalten wird, welches die charakteristischen Spektralfarben des alkal. Hämatoporphyrins giebt, zuerst den Harn mit $BaCl_2$ fällen; Urobilin u. Albumosen werden dabei nicht abgeschieden, wohl aber das Hämatoporphyrin. Uroerythrin-, urocoseïnhaltige und ikterische Harne geben keine Biuretrk.

Da ein Gehalt an $(NH_4)_2SO_4$ die Empfindlichkeit der Biuretrk. beeinträchtigt, eine Kombination von Bleiacetatfällungen aber die Abscheidung von Urobilin ermöglicht, ohne einen mehr als unwesentlichen Verlust an Albumosen mit sich zu bringen, so versetzt man 10 ccm Harn mit 2—3 Tropfen 20%iger Essigsäure, fügt 5 ccm 20%iger Bleizucker- oder Bleiessiglsg. zu, kocht auf und filtriert warm. Zum Filtrate wird, solange ein Nd. entsteht, Kalilauge zugegeben, dann einmal aufgekocht und filtriert. Dieses Filtrat ist urobilinfrei; man stellt mit ihm die Biuretrk. an. Vf.

hat an Lsgg. von Wittepepton untersucht, ob und in welcher Menge bei diesem Vorgange Albumosen im Nd. bleiben oder zu Grunde gehen. Er untersuchte den Nd., der durch Fäliung der essigsauren Lsg. des Wittepeptons mit Bleizucker u. Erhitzen entsteht, u. denjenigen, der durch Zusatz von Lauge im Filtrate des Bleind. sich bildet. Die Durchführung obiger Methode ist mit einem Verluste an Biuret gebender Substanz nicht verbunden, welcher die Probe etwa beeinträchtigen könnte. Das Verf. schützt auch vor Täuschungen mit Eiweifs, da selbst gröfsere Mengen davon im ersten Nd. verbleiben. Selbst bei Ggw. von Uroerythrin, Urocoseïn, Gallenfarbstoffen und Hämatoporphyrin erhält man ein wasserhelles, farbloses Filtrat. — Das gleiche gilt für Fäzes; dieselben enthalten im n. Zustande keine albumosenartige Substanz. Ggw. von Urobilinogen täuscht eine Biuretrk. nicht vor; dieses kann auch durch Jod oder N_2O_3 in Urobilin übergeführt werden, welches man dann in obiger Weise entfernt. (Centr.-Bl. f. inn. Med. **22**. 647—51. 6/7. Wien. Pathol. Chem. d. Rudolfstiftung.) PROSKAUER.

Otto Folin, *Eine neue Methode zur Bestimmung des Harnstoffs im Harne.* Ein bequemes und kurzes Verf., die quantitative Aufspaltung des Harnstoffs in CO_2 und NH_3 zu bewirken, ist nach dem Vf. das folgende: Krystallisiertes Magnesiumchlorid, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, schmilzt in seinem Krystallw. bei 112—115° zu einer Lsg., die bei 160° sd. und in diesem Zustand Harnstoff binnen einer halben Stunde vollständig in NH_3 und CO_2 zu spalten vermag. 3 ccm Harnstofflsg. werden mit 2 ccm konz. HCl und 20 g Magnesiumchlorid versetzt und an einem Rückflufsrohr 10 Minuten lang (bis zur Entfernung des W.) lebhaft, hierauf 25—30 Minuten lang in mäfsigerem Grade gekocht. Das Gemenge wird sodann verd. und unter Zusatz von Talk alkalisch gemacht und destilliert; aus der abdestillierten NH_3-Menge läfst sich die Harnstoffmenge berechnen. — In reinen Harnstofflsgg. giebt die Methode gute Resultate. Auch für den Harnstoffgehalt des Harns erhält man nach obigem Verf. selbst ohne vorherige Beseitigung der dem Harnstoff beigemengten Substanzen zuverlässige Werte. Will man ganz sicher gehen, so verwendet man nicht direkt den Harn, sondern das bei der MÖRNER-SJÖQVIST-Methode erhaltene nur mehr Harnstoff enthaltende Filtrat; dasselbe wird eingedampft und dann nach obigem Verf. weiter behandelt. Weniger rätlich ist es, die dem Harnstoff im Harne beigemengten Stoffe durch Phosphorwolframsäure nach dem Vorgange von PFLÜGER-GUMLICH zu beseitigen, weil hierbei Harnstoff mit ausgefällt werden kann, selbst wenn der Harn bis auf einen Harnstoffgehalt von 0,9% verdünnt worden ist. (Ztschr. physiol. Ch. **32**. 504—14. 6/7. [4/5.] Waverley, Mass. Chem. Lab. d. „Mc LEAN-Hospital“ f. Irrenkranke.) BURIAN.

Otto Folin, *Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung des Ammoniaks im Harne.* Wird Harnstofflsg. längere Zeit mit gebrannter Magnesia gekocht, so findet eine geringfügige Zers. des Harnstoffs statt; dieselbe verläuft anscheinend recht gleichmäfsig, so dafs anfänglich in gleichen Zeiträumen stets die gleiche Menge NH_3 aus dem Harnstoff entsteht. Diese auch von BERTHELOT hervorgehobene Thatsache läfst sich experimentell leicht nachweisen. Kocht man deshalb NH_3-haltige Harnstofflsg. oder Harn 45 Minuten lang mit MgO, wobei die Gesamtmenge des präformierten NH_3 und etwas NH_3 aus dem Harnstoff überdestilliert, und kocht man hierauf den Destillationsrückstand nochmals die gleiche Zeit lang, wobei nun nur mehr das aus dem Harnstoff stammende NH_3 übergeht, so erhält man den Wert des präformierten NH_3, wenn man die bei der zweiten Dest. übergegangene NH_3-Menge von der bei der ersten Dest. erhaltenen abzieht. Bei einer mit NH_4Cl versetzten Harnstofflsg. erhielt Vf. auf diese Weise den richtigen Wert und bei Harn dieselbe Zahl, wie nach dem Verf. von SCHLÖSING. Zu Harn zugesetztes NH_4Cl wurde quantitativ wiedergefunden. (Ztschr. physiol. Ch. **32**. 515—17. 6/7. [4/5.] Waverley, Mass. Chem. Lab. d. „Mc LEAN-Hospital“ f. Irrenkranke.) BURIAN.

Otto Folin u. **Phil. A. Shaffer**, *Über die quantitative Bestimmung der Harnsäure im Harn.* Das von FOLIN (Ztschr. physiol. Ch. **24**. 224; C. **98**. I. 351) zur Bestimmung der Harnsäure im Harne angegebene modifizierte HOPKIN'sche Verf. ist seither von WÖRNER (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 70; C. **1900**. I. 318) und von JOLLES (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 222; C. **1900**. I. 1105) nachgeprüft und als nicht ganz verläfslich befunden worden. Die Vff. anerkennen die Berechtigung einiger von den Einwänden, die gegen FOLIN's Methode erhoben wurden. Zu beachten ist vor allem, dafs der Harn nach dem Zusatz von 10% $(NH_4)_2SO_4$ und NH_3 nicht blofs zwei, sondern 12—24 Slunden stehen mufs, damit die Ammoniumuratfällung vollständig werde. Auf diese Weise erhält man indessen nach FOLIN's Verf. stets etwas, ja manchmal sogar erheblich höhere Werte als nach der Methode von SALKOWSKI-LUDWIG. Dies beruht auf der Mitausfällung eines Körpers, der schon in saurer Lsg. durch 10% $(NH_4)_2SO_4$ gefällt wird und somit bei saurer Rk. von der Harnsäure getrennt werden kann. Da der Körper sich schwer abfiltrieren läfst, so mufs in der sauren Lsg. gleichzeitig noch ein anderer Nd., z. B. von Uranphosphat, erzeugt werden. Die FOLIN'sche Methode ist deshalb folgendermafsen zu modifizieren: 500 g $(NH_4)_2SO_4$, 5 g Uranacetat u. 60 ccm 10%ige Essigsäure werden mit 650 ccm W. gel. 75 ccm dieser Lsg. werden mit 300 ccm Harn gemischt; die Mischung wird 5 Minuten lang stehen gelassen u. dann durch ein Faltenfilter filtriert. Das Filtrat wird zu einer Doppelbestimmung verwendet, indem zweimal je 125 ccm desselben mit 5 ccm konz. NH_3 versetzt und bis zum nächsten Tage stehen gelassen werden; dann wird das abgeschiedene Ammonurat filtriert und in der bekannten Weise mit Kaliumpermanganat titriert. Die auf diese Art erhaltenen Resultate stimmen mit den nach SALKOWSKI-LUDWIG gewonnenen gut überein. (Ztschr. physiol. Ch. **32**. 552—72. 6/7. [24/5.] Waverley, Mass. Chem. Lab. d. „MC LEAN-Hospital" f. Irrenkranke.) BURIAN.

Julius Tóth, *Neue Methode zur Bestimmung des Nikotins im Tabak und in den wässerigen Auszügen der Tabakblätter.* (Chem.-Ztg. **25**. 610. 17/7. Lab. d. Kgl. ungarisch. chem. Landesanstalt. — C. **1901**. I. 973.) HESSE.

Richard Kissling, *Die Bestimmung des Erstarrungspunktes von Paraffinmassen und Handelsparaffin.* Vf. führt das von ihm früher (Chem.-Ztg. **22**. 209; C. **98**. I. 1005) angegebene Verf. am zweckmäfsigsten u. einfachsten in folgender zuverlässigen Weise aus: In ein starkwandiges Bechergläschen bringt man etwa 10—30 g geschm., völlig klares Paraffin (oder Ceresin, Paraffinmasse, Talg etc.), so dafs beim Umrühren der geschm. M. mittels eines Thermometers die Kugel des letzteren sich stets noch einige Millimeter unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche befindet. Als Thermometer benutzt Vf. bei gewöhnlichen Handelsparaffinen, F. 50—60°, das dem amtlichen Petroleumprober beigegebene Wasserbadthermometer, bei Paraffinmassen das Ölthermometer desselben App. Die Länge des Thermometers soll nicht mehr als 200 mm betragen. Das mit Paraffin etc. beschickte Becherglas wird durch Erwärmen, resp. Abkühlen auf die ca. 10° über dem E. der betreffenden Substanz liegende Versuchstemperatur gebracht u. in ein mit W. von gleicher Temperatur beschicktes Becherglas eingesetzt, dessen Durchmesser etwa 10 mm gröfser ist, als der des ersteren. Man rührt alsdann die zu prüfende geschm. M. mit dem Thermometer so lange gleichmäfsig um, bis die Ausscheidung von Flocken beginnt, und die in diesem Moment abgelesene Temperatur gilt als Erstarrungstemperatur. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **8**. 141—42. Juli.) ROTH.

G. Giorgis u. **G. Feliciani**, *Beitrag zur technischen Analyse und zum Weichmachen des Kesselspeisewassers.* Antwort auf die Bemerkungen von G. GIANOLI. Vff. verweisen GIANOLI, der (L'industria **13**. 346—48) die von ihnen angegebene

Methode (Gaz. chim ital. **29**. I. 152; C. **99**. II. 458) für unpraktisch hält, auf die Arbeit von CARNEVALI (Staz. sperim. agrar. ital. **33**. 365; C. **1900**. II. 1212), der die Methode der Vff. für die beste zur Bestimmung der gesamten und permanenten Härte des W. erklärt hat. Im weiteren Teil der Arbeit beschäftigen sich Vff. eingehend mit den übrigen von GIANOLI erhobenen Einwänden. (Gaz. chim. ital. 31. I. 416—25. 3/7. [1/1.] Rom. Chem. Lab. der Scuola per gl'Ingegneri.) ROTH.

Otto H. Klein u. **S. F. Peckham**, *Weitere Notizen über Cementprüfung.* Vff. haben früher (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 644—45; C. **1900**. II. 648) den Vorschlag gemacht, Cement ohne jedes Trocknen u. weiteres Zerkleinern in derselben Beschaffenheit zu analysieren, wie er der physikalischen Prüfung unterworfen wird, und haben die Behauptung aufgestellt, dafs sich die wirksamen Bestandteile des Cements in 10°/₀ig. HCl vollkommen lösen. In der vorliegenden Abhandlung besprechen Vff. die gegen ihre Ausführungen erhobenen Einwände u. halten die l. c. ausgesprochenen Ansichten in vollem Umfange aufrecht. (J. Soc. Chem. Ind. **20**. 539—44. 29/6. [24/5.*] New-York.) ALEXANDER.

Technische Chemie.

C. H. Volney, *Die Fabrikation von Salpetersäure. I. Teil.* Vf. bespricht die im Verlauf der letzten 30 Jahre bei der Fabrikation von Salpetersäure eingeführten Verbesserungen. Dieselben betreffen fast ausschliefslich die Konstruktion des Kühl- u. Regeneratorapp., während die Retorten nur unwesentliche Veränderungen erlitten haben. Ebenso ist die Zers. von Natriumnitrat durch Schwefelsäure die einzige Darstellungsmethode für Salpetersäure geblieben. Alle Verbesserungen an den Apparaten bezwecken, die Ausbeute der theoretischen möglichst nahe zu bringen. Vf. bespricht sodann die Verff. von GUTTMANN u. VALENTINER und weist darauf hin, dafs, wenn auch die gebildete HNO_3 in vacuo niedriger siedet, deshalb die Zers. des Salpeters in vacuo nicht bei niedrigerer Temperatur stattzufinden braucht, als bei gewöhnlichem Druck. Um zu ermitteln, ob die Zers. in vacuo bei niedrigerer Temperatur erfolgt, destillierte Vf. 100 g trockenes Natriumnitrat mit 110 g konz. H_2SO_4 bei einem Druck von 300 mm. Zwischen 45—77° destilliert Monohydrat über, während die Temperatur des Retorteninhaltes 65—100° beträgt. Dann ist die erste Phase der Einw. von H_2SO_4 auf $NaNO_3$ beendet, und die Retorte enthält neben unzersetztem Nitrat ein flüssiges Natriumpolysulfat, das in zweiter Phase auf das noch vorhandene Natriumnitrat einwirkt, während die Temperatur des Retorteninhaltes von 100—129° ansteigt. Die in zweiter Phase gebildete Salpetersäure besteht aus fast reinem Monohydrat. Bei einem Druck von 760 mm finden die entsprechenden Rkk. statt, während die Temperatur des Retorteninhaltes 97—122°, bezw. 130—165° beträgt. (J. Soc. Chem. Ind. **20**. 544—46. 29/6. [24/5.*] New-York.) ALEXANDER.

T. E. Thorpe und **C. Simmonds**, *Bleisilikate in ihrer Beziehung zur Töpferwarenfabrikation.* (J. Chem. Soc. London **79**. 791—807. 3/7. The Government Laboratory. — C. **1901**. I. 1391.) FAHRENHORST.

E. Kochs und **F. Seyfert**, *Über die Beurteilung von Email und der Schmelzbarkeit der Silikate.* Die Rezepte zur Darst. von Email, Glasuren und Glasflüssen verraten alle mehr oder weniger eine grofse Unsicherheit und rohe Empirie, so dafs das Urteil über die Zweckmäfsigkeit eines bestimmten Ansatzes nach den Ergebnissen der Analyse entweder unmöglich oder sehr erschwert war. Um wenigstens nach einer Richtung hin eine begründete Beurteilung von Email auf Grund analytischer Daten zu ermöglichen, haben Vff. versucht, mit einer Abänderung der Berechnung den bereits für die Beurteilung von feuerfesten Materialien gültiger Feuerfestigkeits-

oder Schmelzbarkeitsquotienten in die Technik einzuführen. Diesem Maßstabe liegt das RICHTER'sche Gesetz über die Schmelzbarkeit der Thonarten zu Grunde, das C. BISCHOF für die Praxis verwendbar gemacht hat. Als Maßstab für die Feuerfestigkeit eines Thones wird ermittelt, wie viel Al_2O_3 auf eine gewisse Menge oder auf 1 Teil der Flußmittel und wieviel SiO_2 auf 1 Teil Al_2O_3 kommt. Berechnet man aus der Analyse eines Thones das Flußmittelverhältnis und das SiO_2-Verhältnis, und dividiert man mit letzterem in den Zahlenwert des Flußmittelverhältnisses, so erhält man einen Quotienten, der den Grad der Schwerschmelzbarkeit erkennen läßt: den Feuerfestigkeits- oder Schmelzbarkeitsquotienten. Wie im Thone spielt Al_2O_3 auch dieselbe Rolle noch in Gemischen, die nicht mehr feuerfest, sondern mehr oder weniger leicht schm. sind, z. B. in Glasflüssen. Auf Zusatz von Al_2O_3 zu geschm. leichtfl. Glas wird dieses zäh oder starr.

Bei Berechnung des Feuerfestigkeitsquotienten für 7 Klassen feuerfester Thone hat BISCHOF für die Zus. eines jeden Thones eine chemische Formel aufgestellt auf Grund der O-Mengen, die Al_2O_3, SiO_2 und den Flußmitteln zukommen. Bei Email, Glasflüssen etc. begegnet die Berechnung einer chemischen Formel aus der Analyse aber unüberwindlichen Schwierigkeiten. Um zunächst für die Berechnung des Schmelzbarkeitsquotienten des Email eine leichter zugängliche Grundlage zu schaffen, haben Vff. die Berechnung des Flußmittel- und des Kieselsäureverhältnisses dahin abgeändert, daß die Menge eines jeden einzelnen Bestandteiles oder derselben chemischen Verb. dividiert wird, und daß dann mit Hilfe aller gewonnenen Zahlengrößen jene Verhältnisse berechnet werden. Die Berechnung auf Salze unterbleibt also, so daß nur gerechnet wird mit Molekeln oder Molekelmengen der Bestandteile, sie mögen als Verbb. oder als Elemente bestimmt worden sein. Das Flußmittelverhältnis besagt dann: Auf 1 Mol. der Flußmittel kommt eine gewisse Anzahl Mol. Al_2O_3. Das SiO_2-Verhältnis drückt aus: Auf 1 Mol. Al_2O_3 kommen so und so viele Mol. SiO_2. Dividiert man nun die Zahl, die das Flußmittelverhältnis ausdrückt, durch diejenige Zahl, die sich für das SiO_2-Verhältnis ergeben hat, so erhält man den Schmelzbarkeitsquotienten. Die den Quotienten ausdrückende Zahlengröße ist eine Verhältniszahl, so daß sich vergleichshalber die Quotienten C. BISCHOF's für die 7 Klassen feuerfester Thone nach der neuen Weise berechnen lassen, wenn man den Glühverlust der Thone von 8,66—17,78 % berücksichtigt. Es ergaben sich stets etwas niedrigere Quotienten als nach BISCHOF. Bei allen feuerfesten Materialien ist der auf alte wie neue Art berechnete Schmelzbarkeitsquotient erheblich >1, während die Quotienten für die Materialien, auf die es weiter unten ankommt, stets <1 sind und echte Brüche bleiben.

Vff. haben für die Segerkegel, welche die zur Zeit gebräuchlichsten technischen Pyroskope darstellen, aus der von SEGER angegebenen chemischen Formel die prozentische Zus. berechnet, daraus das SiO_2- und das Flußmittelverhältnis und den Schmelzbarkeitsquotienten bestimmt. Aus der Zusammenstellung ergiebt sich, daß der Schmelzbarkeitsquotient mit dem Al_2O_3-Gehalt steigt und fällt. Bei den leicht schm. Segerkegeln bewegt sich SiO_2 in ihrem Verhältnis zu den Flußmitteln innerhalb enger Grenzen: auf 1 Mol. Flußmittel kommen 2,06—3,16 Mol. SiO_2. Von Kegel 1 an, und zwar bis Kegel 26 einschließlich von 3,3 auf 70,3 Mol. SiO_2. In Kegel 27 entfallen auf 1 Mol. Flußmittel sogar 202,4 Mol. SiO_2. In den Nummern 28 bis inkl. 31 fallen die SiO_2-Mengen wieder von 178 Mol. auf 103 Mol., in den Nummern 32, 33 und 34 endlich weiter von 72,3 Mol. auf 44,4 Mol. SiO_2.

Das SiO_2-Verhältnis hält sich in den leicht schm. Kegeln ebenfalls in engen Grenzen: auf 1 Mol. Al_2O_3 treffen 11,66—13,17 Mol. SiO_2, in Nr. 1 steigt SiO_2 auf 13,3 Mol., sinkt von da ab bis Nr. 4 auf 8 Mol., erhebt sich in Nr. 5 wieder auf 10 Mol. SiO_2, ein Verhältnis, das bis Nr. 28 inkl. dasselbe bleibt. Von Nr. 29 bis Nr. 34 sinkt das SiO_2-Verhältnis wieder von 8,15 Mol. auf 2,53 Mol.

Für die 7 Klassen feuerfester Thone nach C. BISCHOF ergaben sich folgende Verhältnisse: Auf 1 Mol. Flufsmittel kommen höchstens 47,2 Mol. SiO_2, mindestens 10,06 Mol. SiO_2; auf 1 Mol. Flufsmittel treffen höchstens 23,0 Mol. Al_2O_3, mindestens 4,38 Mol. Al_2O_3; auf 1 Mol. Al_2O_3 kommen höchstens 3,5 Mol. SiO_2, mindestens 2,0 Mol. SiO_2.

Die Stellung dieser Thonklassen zu den Pyroskopen ist nach SEGER und den Schmelzbarkeitsquotienten der Vff. die folgende:

Segerkegel Nr.	Schmelzbarkeits-quotient	Klasse feuerfester Thone	Schmelzbarkeits-quotient
26	0,703	VII.	1,355
27	2,024	—	—
28	1,707	VI.	1,601
29	2,572	—	—
30	2,877	V.	1,908
31	2,972	—	—
32	4,381	IV.	3,064
33	5,684	III.	3,641
34	6,943	—	—
35	7,765	II.	7,765

Eine vollständige Übereinstimmung zwischen Pyroskop u. Thonklasse war nicht zu erwarten, da zur Berechnung der Quotienten bei den Thonen eine vollständige Analyse, bei den Segerkegeln eine chemische Formel verwendet wurde; schon von Kegel 20 ab läfst sich die Schmelzbarkeit der Pyroskope durch eine bestimmte Temperatur nicht mehr festlegen. Einen Beweis für die Richtigkeit ihres rechnerischen Verf. erblicken Vff. aber darin, dafs eine lange Reihe ihrer Schmelzbarkeitsquotienten der Reihe der Pyroskope parallel läuft und ebenso gleichmäfsig ansteigt, obwohl das Flufsmittelverhältnis und das SiO_2-Verhältnis grofsen Schwankungen unterliegen, u. darin, dafs für Gemische mit Zettlitzer Kaolin (Pyroskop 28—34) trotz anderer Flufsmittel- und SiO_2-Verhältnisse wiederum Quotienten erhalten wurden, die mit den Quotienten für die feuerfesten Thonklassen übereinstimmten.

Aus bekannten Analysen gewerblicher Prodd. berechneten Vff. folgende Quotienten, die dem praktisch bekannten Grade ihrer Feuerfestigkeit entsprechen:

Schlacken	Quotient
Eisenhohofenschlacke	0,008
Kupferhohofenschlacke	0,003
Thomaseisenschlacke (aus vielen Analysen)	0,002
Bleihohofenschlacke	0,007
Glasuren für Töpfereien	0,007
„ „ Ofenkacheln	0,003
Glas. Jenaer (alkalifrei)	0,0027
Prefsglas	0,0002
Böhmisches (Kali-Kalk-Glas)	0,00004
Desgl. desgl.	0,00002
Prefsglas, fehlerhaft weich	0,00001

Vff. diskutieren im weiteren Verlaufe ihrer Arbeit die Zus. und die Schmelzbarkeitsquotienten von Deckemail und Emailglasur, sowie von Grundmasse und besprechen die Wege, die zur Verbesserung solcher Erzeugnisse möglich sind, falls in praxi sich Fehler herausgestellt haben. Es wird sich meist darum handeln, ein Silikat, das verbessert werden soll, in seiner wesentlichen Zus. zu erhalten, oder

darum, gleichzeitig der zu erzielenden Mischung eine zweckmäfsigere Zus. zu erteilen, die dadurch bedingt wird, dafs SiO_2 zu den Basen, zunächst nur zu Al_2O_3, in einem bestimmten Verhältnis stehen soll. Da sich diese Aufgabe durch vielfaches Probieren kaum lösen läfst, so haben Vff. für die hauptsächlichsten der in Betracht kommenden Fälle Formeln abgeleitet, deren Benutzung zu rascher Lsg. der Aufgaben führt. Mit der Aufstellung dieser Formeln ist die Gültigkeit der Beziehungen, die sie ausdrücken, für die Al_2O_3-haltigen Silikate im allgemeinen ausgesprochen. — In den folgenden Formeln bedeuten:

q = Quotient der Schmelzbarkeit; K = in Prozenten ausgedrückter Gehalt eines Materials an SiO_2; T = in Prozenten ausgedrückter Gehalt an Al_2O_3; A, B, $C \cdots$ = Prozente Flufsmittel; M_a, M_b, $M_c \cdots$ = Molekulargewichte der Bestandteile A, B, $C \cdots$, F = Abkürzung für den Ausdruck:

$$\left(\frac{A}{M_a} + \frac{B}{M_b} + \frac{C}{M_c} + \cdots \frac{N}{M_n}\right).$$

Alle Formeln leiten sich von der Gleichung ab, zu der man bei der Berechnung des Schmelzbarkeitsquotienten q gelangt:

$$q = \frac{\left(\frac{T}{102}\right) : \left(\frac{A}{M_a} + \frac{B}{M_b} + \cdots \frac{N}{M_n}\right)}{\left(\frac{K}{60}\right) : \left(\frac{T}{102}\right)} \quad \text{oder:}$$

$$q = \frac{\left(\frac{T}{102}\right) : F}{\left(\frac{K}{60}\right) : \left(\frac{T}{102}\right)}.$$

Bei einem Silikat von bekannter Zus. berechnet sich:

$$q = \frac{T^2}{173 \cdot 4 \cdot F \cdot K} \quad \text{(I.)}$$

Wird für ein Silikat von bekannter Zus. ein Zuschlag von x Teilen Al_2O_3 zu je 100 Teilen Silikat gesucht, um einen bekannten Schmelzbarkeitsquotienten q zu erzielen, so ist:

$$x = \pm \sqrt{173 \cdot 4 \cdot q \cdot F \cdot K} - T \quad \text{(II.)}$$

Wird nur ein Zuschlag von y Teilen SiO_2 zu 100 Teilen eines Silikats gesucht, um auf bekanntes q zu kommen, so ist:

$$y = \frac{T^2}{173 \cdot 4 \cdot q \cdot F} - K \quad \text{(III.)}$$

Müssen zur Abänderung des Schmelzbarkeitsquotienten sowohl Al_2O_3, als auch SiO_2 zugesetzt werden, so ergeben sich schliefslich:

$$x = 102 \cdot q \cdot v \cdot F - T \quad \text{(IVa.)}$$
$$y = 60 \cdot q \cdot v^2 \cdot F - K \quad \text{(IVb.)},$$

worin v eine gegebene Zahl bedeutet.

Soll nur die Schmelzbarkeit abgeändert werden bei etwa gleicher chemischer Zus., so vereinfacht sich obige Berechnung, da y ein bestimmtes Multiplum von x sein mufs.

Da man in praxi statt Al_2O_3 und Quarzpulver ein Al-Silikat zur Verbesserung der Emailsätze verwendet, so geben Vff. auch hierfür eine Formel an. Das zuzusetzende Al_2O_3-Material enthalte K_1 % SiO_2, T_1 % Al_2O_3 u. a_1, b_1, $\cdots$ n_1 % Flufsmittel. Es sollen 100 Teile Silikat mit $x \cdot 100$ Teilen Al_2O_3-Material gemischt wer-

den, um eine Mischung vom gewünschten Schmelzbarkeitsquotienten q zu erhalten. Es berechnet sich:

$$q = \frac{(T + T_1 x)^2}{173 \cdot 4 (K + K_1 x)(F + F_1 x)} \text{ und daraus:}$$

$$173 \cdot 4 \cdot q \cdot F \cdot K - T^2 = x^2 (T_1^2 - 173 \cdot 4 \cdot q \cdot F_1 \cdot K_1) + x[2 T T_1 - q \cdot 173 \cdot 4 (F \cdot K_1 + F_1 \cdot K)] \quad \text{(V.)}$$

Soll endlich einem Silikat von bekannter Zus. eine bestimmte Menge Flußmittel zugesetzt werden, um ein bekanntes q zu erhalten, so ist:

$$q = \frac{T^2}{173 \cdot 4 \cdot \left(F + \frac{x}{m_s}\right) \cdot K}; \qquad \frac{x}{m_s} = \frac{T^2}{173 \cdot 4 \cdot q \cdot K} - F;$$

$$x = m_s \cdot \left(\frac{T^2}{173 \cdot 4 \cdot q \cdot K} - F\right) \quad \text{(VI.)},$$

wobei x die gesuchte Menge Flußmittel vom Molekulargewicht m_s ist und x zu je 100 Teilen Silikat zugefügt werden sollen.

Da F in der Praxis eine sehr kleine Größe und kaum veränderlich ist und im allgemeinen der Menge des vorhandenen Flußmittels proportional ist, so kann man rasch zu Schmelzbarkeitsquotienten gelangen, wenn das Flußmittelverhältnis u. das SiO_2-Verhältnis, mithin q, einfach mittels der Prozentzahlen allein berechnet werden, die eine Analyse für den Gehalt an Al_2O_3, an SiO_2 und an Flußmitteln insgesamt, d. i. 100—$(T + K)$ ergeben hat.

Die obigen sechs Formeln gestalten sich dann einfacher wie folgt:

$$q = \frac{T^2}{F \cdot K} \quad (1)$$

$$x = \pm \sqrt{q \cdot F \cdot K} - T \quad (2)$$

$$y = \frac{T^2}{q \cdot F} - K \quad (3)$$

$$x = q \cdot v \cdot F - T \quad (4a)$$

$$y = q \cdot v^2 \cdot F - K \quad (4b)$$

$$q \cdot F \cdot K - T^2 = x^2 (T_1^2 - q \cdot F_1 K_1) + x[2 T T_1 - q(F K_1 + F_1 K)] \quad (5)$$

$$x = \frac{T^2}{q \cdot K} - F \cdot \quad (6)$$

Das rechnerische Verf. der Vff. ermöglichte die Schmelzbarkeit der Silikate, in erster Linie aller aus pyrochemischen Prozessen hervorgegangenen Prodd. zu beurteilen, ohne zuvor langwierige pyrochemische Unterss. vornehmen zu müssen. Liegt eine chemische Analyse eines Silikats vor, so läßt sich der Schmelzbarkeitsgrad exakt ziffernmäßig feststellen und selbst innerhalb enger Grenzen durch genaue Berechnung der Zuschläge nach obigen Formeln leicht abändern. Die Berechnungen ermöglichen ein sicheres und ökonomisches Arbeiten bei pyrochemischen Prozessen der verschiedensten Art und ersparen das bisher übliche unsichere Probieren. (Z. f. angew. Ch. **1901**. 719—28. 16/7. Wiesbaden. Hofrat Dr. SCHMITT's Laboratorium.)

HEFELMANN.

W. Jackson u. E. M. Rich, *Die Konstitution des Glases.* Über die Konstitution der Gläser bestehen noch verschiedene Ansichten. Von verschiedenen Autoren werden die Gläser aufgefaßt: 1. als chemische Individuen, 2. als gegenseitige Lösungen von Silikaten, 3. als unbestimmte Mischungen bestimmter Silikate, 4. als Gemische heterogener Substanzen. — Bei der Entglasung findet eine Ausscheidung von Krystallen aus der Muttersubstanz statt. Durch fraktionierte Lsg. konnten entglaste Gläser in

freie SiO_2 und feldspatähnliche Mineralien zerlegt werden. Entglastes Glas ist demnach ein Gemisch heterogener Substanzen. Dieses Verhalten ist für die Konstitution des ursprünglichen Materials nicht beweisend, da die Scheidung in heterogene Substanzen während der Entglasung stattfinden kann. Für die Annahme, daſs Glas ein Gemenge heterogener Substanzen ist, spricht nach Ansicht der Vff. die Beschaffenheit der durch Fluorwasserstoffätzung hervorgerufenen Korrosionsfiguren. Durch eine Reihe von Abbildungen werden die mkr. Bilder solcher Korrosionsfiguren wiedergegeben. Bei den gewöhnlichen Gläsern sind gut entwickelte Krystallformen zu erkennen, während Bleigläser abweichend davon keine Spur krystallinischer Formen, sondern Reihen konzentrischer, an den Enden spitz zulaufender Kurven zeigen. — Wenn Glas ein Gemisch heterogener Substanzen ist, so muſs sich durch physikalische Methoden eine Trennung ermöglichen lassen. Dies gelang den Vff. bei Anwendung der folgenden Methode: Kleine Stücke von Bleigläsern, wie sie für Steingutglasuren verwandt werden, wurden fein zerrieben und durch Schlämmen die Teilchen, deren Durchmesser 0,01 mm nicht überstieg, von den gröberen Anteilen getrennt. Bei acht verschiedenen Proben war der Bleigehalt des abgeschlämmten Anteiles um durchschnittlich 10% geringer, als der des Rückstandes, und auch die übrigen Bestandteile zeigen wesentliche Differenzen. Ähnliche Unterschiede zeigten die gewöhnlichen Glassorten des Handels, dagegen lieſsen sich bei optischen Gläsern keine Unterschiede in der Zus. der feineren und gröberen Anteile nachweisen. Vff. ziehen aus ihren Unterss. den Schluſs, daſs Glas als eine je nach der Art der Darst. mehr oder weniger homogene Mischung verschiedener Silikate und Oxyde anzusehen ist. (J. Soc. Chem. Ind. **20**. 555—60. 29/6. [5/6.*] Nottingham.) Alexander.

C. Schärtler, *Neues aus der Steinzeugindustrie.* Steinzeug ist nicht zu verwechseln mit Steingut. Während letzteres in der Regel einen weiſs bis hellrot gefärbten, porösen Scherben ohne groſse Festigkeit hat, ist Steinzeug ein gesinterter, d. i. scharf gebrannter Thon und besitzt daher einen dichten, für SS. und Alkalien undurchlässigen Scherben von feinkörnigem Schiefer- oder blaugrauem Bruch. Die Glasur ist eine auf chemischem Wege erzielte Salzglasur, und diese ist das äuſsere Kennzeichen des Steinzeugs. Die heutige Steinzeugtechnik gestattet die Darst. aller nur denkbaren App. jeder Form und Gröſse, sofern man nur die Konstruktion der App. den Eigentümlichkeiten des Materials anpaſst und in den Maſsen einen Spielraum von $\pm 3\%$ zuläſst, der durch die bei bei der Darst. schon berechnete Schwindung des Thones beim Trocknen und Brennen vorkommen kann. Näher bespricht Vf. Flanschrohrleitungen mit Schraubenbolzen, den Guttmann'schen Turm als Rk.- und Absorptionsturm, die Guttmann'schen Hohlkugeln, Guttmann'sche Glas- und Saugapp., Guttmann'sche Montejus, Schulze'sche Kontaktkörper aus Steinzeug und die Hoffmann-Krüger'schen Stand- und Kochgefäſse, die bis zu 6000 l fassen. Um einer mechanischen Zertrümmerung vorzubeugen, sind die aus einzelnen cylindrischen, gasdicht auf einander geschliffenen Ringen zusammengesetzen Kochgefäſse mit einem Mantel aus Eisenblech umgeben, und, um eine innige Verb. zwischen Steinzeuggefäſs u. Eisenmantel zu schaffen, wird der Zwischenraum zwischen beiden mit einem säurefesten, nicht treibenden Kitt ausgefüllt. Nach diesem System lassen sich auch Druckgefäſse (Montejus) aufbauen, ferner sichere Reservoirs für Säuretransporte nach Art der Petroleumkesselwagen, Türme für Rk.- und Absorptionszwecke. — Endlich ist es gelungen, poröse säure- und alkalifeste Thonzellen von besonders hoher elektrischer Leitfähigkeit herzustellen, die in Kürze in Verkehr kommen sollen. (Z. f. angew. Ch. **1901**. 728—33. 16/7. [16/3*.] Mannheim.)
Hefelmann.

P. D. Zacharias, *Über die Theorie des Färbevorgangs.* (Schluſs zu S. 379.) Die Fixation. Der durch Diffusion in die Faser übergegangene Farbstoff muſs durch die

Fixation unl., d. h. waschecht gemacht werden, es entsteht die „Farbe". Die Fällung kann auf chemischem Wege erfolgen (Indigo, Chromgelb), oder es kann eine sog. kolloidale Fällung (Gerinnung) sein (die direkten Färbungen). Zu den Färbevorgängen rechnet Vf. auch den Beizvorgang. Bei den sauren und basischen Farbstoffen sind die „Farben" die kolloidalen Farbstoffsäuren oder Farbstoffbasen. Bei den hochmolekularen Baumwollfarbstoffen besteht zwischen Farbstoff u. Farbe nur ein physikalischer Unterschied, dieselben sind deshalb auch weniger waschecht. Die Faser verhält sich bei allen Farbenvorgängen chemisch indifferent, sie beschleunigt blofs katalytisch die Fällung. Je nachdem aus den Farbstoffen mit oder ohne besondere Zusätze die unlösliche Farbe entsteht, kann man sie in krystallinische und kolloidale trennen. Ein häufig angewandtes Mittel, um die kolloidale Fällung zu beschleunigen, ist der Zusatz von SS. (Färberzeitung **12**. 165—67. Juni. Athen.) Muhlert.

J. Merritt Matthews, *Die Synthese des Indigos*. Nach einem kurzen Rückblick über die Geschichte des Indigos erörtert Vf. die Arbeiten, die zur Aufklärung der Konstitution dieses Farbstoffes geführt haben, und stellt dann chronologisch die verschiedenen Methoden zur Synthese desselben zusammen. Im Anschlufs daran bespricht Vf. die in den letzten Jahren durch den synthetischen Indigo verursachten Verschiebungen der Marktverhältnisse. Im ersten Halbjahr 1900 betrug der Import von natürlichem Indigo nach Deutschland 961837 Lb. gegen 1771805 Lb. im ersten Halbjahr 1899, zeigt also eine Verminderung um 45%. Im gleichen Zeitraum stieg der Export von synthetischem Indigo aus Deutschland um ca. 75%, und zwar von 1191700 Lb. (1899) auf 2085447 Lb. (1900). Nach einer Veröffentlichung der indischen Regierung ist der Export von Indigo aus den Provinzen Calcutta u. Madras von 17242000 Lb. im Jahre 1895—1896 auf 9777900 Lb. im Jahre 1899—1900, also um ca. 43% gefallen. (J. Soc. Chem. Ind. **20**. 551—55. 29/6. [24/5.*] New-York.) Alexander.

J. M. Eder, *Chapman Jones' Sensitometer oder Plattenprüfer*. Der Plattenprüfer besteht aus einer Glasplatte, die in eine Anzahl von numerierten Felder verschiedener Durchsichtigkeit und zum Teil verschiedener Farbe geteilt ist. Die zu untersuchende Platte wird hinter dem Plattenprüfer belichtet, wobei die Nummer des Feldes, welches eben noch nach Entwickeln und Fixieren ein sichtbares Bild auf der Platte gegeben hat, die Allgemeinempfindlichkeit anzeigt. Auch die Farbenempfindlichkeit wird ähnlich bestimmt. Die Prüfung des Plattenprüfers ergab, dafs er weniger empfindlich ist als der Scheiner-Sensitometer, dafs er aber praktisch nützlich sein kann. (Phot. Korr. **153**. 1—6. Sep. f. Vf.) Bodländer.

Hermann Fischer, *Neuerungen und Vorschläge auf dem Gebiete der Holzdestillation*. Die Hauptsätze des Bühler'schen Artikels (S. 243) finden sich schon in Vf.'s Abhandlung, Z. f. angew. Ch. **1900**. 192; C. **1900**. I. 789. (Z. f. angew. Ch. **14**. 675. 2/7.) Woy.

J. Kramers, *Soll der Wassergasbetrieb kontinuierlich oder diskontinuierlich sein?* Gegenüber den von Clauss in seiner Broschüre: „Wassergaserzeugung im kontinuierlichen Betriebe", vertretenen Standpunkte ist Vf. der Ansicht, dafs das diskontinuierliche System, rationell angewandt, nicht weit hinter dem kontinuierlichen System zurücksteht, und dafs man bei ersterem nahezu die Grenze erreicht hat, die durch letzteres erreichbar ist, ferner dafs die Methode von Clauss eher einen Schritt rückwärts als vorwärts bedeutet, und der von ihm angegebene Weg zu nichts führt. (Z. f. angew. Ch. **14**. 667—72. 2/7.) Woy.

Theodor Rosenthal, *Beiträge zur Chemie des Braunkohlenteers*. Das bei der

trockenen Dest. der Braunkohlen gewonnene Schweelwasser enthält: 1. Aldehyde, gesättigte u. ungesättigte, von den ersteren wurde der Acetaldehyd isoliert. 2. Ketone, von denen das Aceton und das Methyläthylketon isoliert und untersucht wurden. 3. Methylalkohol. 4. Acetnitril. Hierdurch werden die Angaben von GROTOWSKY (Ztschr. f. d. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen im Preufs. Staate 24. Lief. 6) bestätigt. (Z. f. angew. Ch. 14. 665—67. 2/7. Lab. d. Sächs.-Thüring. Aktiengesellsch. f. Braunkohlenverwertung zu Halle a. S. Fabrik Teuchern.) WOY.

Bibliographie.

Berghof, A., Die organischen Farbstoffe tierischen und pflanzlichen Ursprungs und deren Anwendung in der Färberei und Zeugdruckerei. Wien 1901. 8. 384 SS. mit 30 Abbildungen. Mark 6.

Berthelot, M., La Synthèse chimique. 8. édition. Paris 1901. 8. toile. Mark 5.

Blair, A. A., The chemical Analysis of Iron. Complete account of all the best known methods for the analysis of Iron, Steel, Pig-iron, Iron-ore, Limestone, Clay, Sand, Coal, etc. 4. edition. Philadelphia 1901. 8. XI and 319 pg. with 105 illustrations. hf. bd. Mark 19.

Boudouard, O., Recherches sur les Equilibres chimiques. Paris 1901. gr. in-8. 109 pag. av. figures. Mark 5.

Brasch, R., Die unorganischen Salze im menschlichen Organismus. Nach den Grundsätzen der modernen Chemie systematisch dargestellt. Abteilung 2 u. 3. Wiesbaden 1901. gr. 8. SS. III u. 89—202. Mark 2,40.
Die jetzt vollständige Abhandlung, 205 SS., Mark 4,80.

Buchner, G., Die Metallfärbung und deren Ausführung, mit besonderer Berücksichtigung der chemischen Metallfärbung. 2., verbesserte u. vermehrte Auflage. Berlin 1901. gr. 8. Mark 6.

Defacqz, E., Contributions à l'étude du Tungstène et de ses composés. Paris 1901. gr. in-8. 55 pg. Mark 3.

Deventer, C. M. van, Physikalische Chemie für Anfänger. Mit einem Vorwort von J. H. VAN'T HOFF. 2., vermehrte Auflage, bearbeitet von **E. Cohen**. Leipzig 1901. 8. Leinenband. Mark 4.

Dujardin, J., Recherches rétrospectives sur l'art de la Distillation. Paris 1901. gr. in-8. 236 pg. av. figures. Mark 8,40.

Duparc, L., et **Leuba, A.**, Méthodes volumétriques (Chimie analytique qualitative). Paris 1901. 8. Mark 2,80.

Englisch, W. E., Das Schwärzungsgesetz für Bromsilbergelatine. Halle 1901. Lex. 8. 45 SS. mit 10 Holzschnitten. Mark 3.

Franche, C., Manuel pratique du fabricant de Vinaigre. Paris 1901. 8. av. 29 figures. Mark 3,80.

Führer durch die chemische Industrie Deutschlands. Leipzig 1901. gr. 8. 149 SS. Leinenband. Mark 5.

Grimaux, E., Chimie inorganique élémentaire. 8. édition, revue. Paris 1901. 8. av. figures. cart. Mark 4,50.

— Chimie organique élémentaire. 8. édition, revue. Paris 1901. 8. av. figures. cloth. Mark 4,50.

Grimm, H., Die Fabrikation des Feldspatporzellans. Wien 1901. 8. V u. 167 SS. mit 69 Abbildungen. Mark 3.

Henrich, F., Über die negative Natur ungesättigter Radikale. Erlangen 1901. gr. 8. 55 SS. Mark 1.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. Liebig und H. Kopp, herausgegeben von **G. Bodländer**. Für 1897. Heft III. Braunschweig 1901. gr. 8. SS. 641—690. Mark 10.

Jörgensen, A., Die Hefe in der Praxis. Anwendung u. Untersuchung der Brauerei-, Brennerei- u. Weinhefe. Berlin 1901. 8. VIII u. 104 SS. mit 11 Abbildungen. Leinenband. Mark 2,50.

Kobell, F. v., Tafeln zur Bestimmung der Mineralien mittels einfacher chemischer Versuche auf trockenem und nassem Wege. 14. Auflage, von **K. Oebbeke**. München 1901. gr. 8. XXIV u. 122 SS. geb. Mark 2,80.

Kohlrausch, F., Lehrbuch der praktischen Physik. 9., umgearbeitete Auflage des Leitfadens der praktischen Physik. Leipzig 1901. gr. 8. XXVII u. 610 SS. mit Holzschnitten. Leinenband. Mark 8,60.

Lookeren-Campagne, C. J. N. van, Plantenindigo. Wageningen 1901. gr. 8. 53 pg. mit 2 Tafeln. Mark 3,50.

Martin, W., and **Rockwell, W. H.**, Chemistry of Physics. London 1901. 8. cloth. Mark 7,80.

Meyer, V., und **Jacobson, P.**, Lehrbuch der organischen Chemie. (2 Bände.) Band II: Chemie der Kohlenstoffringe (in 2 Teilen). Teil 2. Abteilung I: Gruppe der mehrkernigen Benzolderivate, von **P. Jacobson** und **A. Reissert**. Leipzig 1901. gr. 8. SS. 1—288. Mark 7,50.

Band II. Teil 1. Abteil. I und II. 1894—96. 576 SS. Mark 13,20; Abteil. III (Schlufs) erscheint später. — Band I: Allgemeiner Teil; Verbindungen der Fettreihe. 1893. 1126 SS. mit Holzschnitten. (Mark 26.) Vergriffen.

Mitteilungen der photographischen Industrie. Redakteur: **E. Bühler**. Karlsruhe. gr. 8 mit Abbildungen. — Jahrgang I: Mai 1901—April 1902 (12 Nrn.). Mark 1,80.

Oechsner de Coninck, La Chimie de l'Uranium. Historique, comprenant les recherches principales effectuées sur l'Uranium et ses composés de 1892 à 1901. Montpellier 1901. 8. 24 pg. Mark 2,40.

Poulenc, C., Les Nouveautés chimiques pour 1901. Paris 1901. 8. 337 pg. av. 213 figures. Mark 3,50.

Rudolfi, J., Die Brandlöschung vom wissenschaftlichen Standpunkt aus betrachtet; eine chemisch-physikalische Studie. Leipzig 1901. gr. 8. VIII und 71 SS. Mark 2.

Rudolphi, M., Die Molekularrefraktion fester Körper in Lösungen mit verschiedenen Lösungsmitteln. Ravensburg 1901. 8. 57 SS. Mark 1,20.

Russner, J., Elementare Experimentalphysik für höhere Lehranstalten. (5 Teile.) Teil IV: Wärme und Reibungselektrizität. Hannover 1901. gr. 8. VII und 148 SS. mit 221 Abbildungen. Leinenband. Mark 3,50.

Teil I—III. 1900—1901 mit 1 Spektraltafel und 353 Abbildungen. Leinenband. Mark 11,60.

Wohltmann, F., Das Nährstoffkapital westdeutscher Böden, mit besonderer Berücksichtigung ihrer geologischen Natur, ihrer Katasterbonität und ihres Düngerbedürfnisses. Bonn 1901. gr. 4. VII und 63 SS. mit 3 Tabellen und 3 Abbildungen. Mark 5.

Zeuner, G., Technische Thermodynamik. 4., vollständig neu bearbeitete Auflage der „Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie". Band II: Lehre von den Dämpfen. Leipzig 1901. gr. 8. VIII, 461 u. (Tabellen) 29 SS. mit 65 Holzschnitten. Mark 14.

Band I. 1900. 452 SS. mit 65 Holzschnitten. Mark 13.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Kl. 12k. Nr. 122825 vom 13/6. 1900. [29/7. 1901].

Paul Mascow, Rixdorf, *Verfahren zur Gewinnung von Alkalicyaniden aus cyanhaltigen Rohmaterialien.* Man erhitzt die cyanhaltigen Rohmaterialien mit Zink oder Eisen oder deren mit Kohle oder Carbiden gemischten Oxyden oder Carbonaten oder mit Carbiden eventuell unter Zusatz von Alkalicarbonaten zu dem Zwecke, alle Cyanverbb. in Alkalicyanide überzuführen, welche in verflüssigtem Ammoniak l. sind, und zugleich die Verunreinigungen in Ammoniak unl. zu machen. Die so behandelten Rohmaterialien werden in bekannter Weise (vergl. die Patentschrift 113 675; C. **1900**. II. 830) zur Gewinnung von *Alkalicyaniden* mit verflüssigtem Ammoniak ausgelaugt.

Kl. 12o. Nr. 122851 vom 27/5. 1900. [30/7. 1901].

Rudolf Sommer, Wien, *Verfahren zur Gewinnung von Vanillin aus Protokatechualdehyd.* Zur Darst. von *Vanillin* aus *Protokatechualdehyd* behandelt man letzteren bei Ggw. oder Abwesenheit von Alkalien mit *Dimethylsulfat.* Bei der Verwendung des Dimethylsulfats an Stelle der in der Patentschrift 63 007 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. R. 823; C. **92**. II. 767) genannten Methylierungsmittel wird ein glatter Reaktionsverlauf herbeigeführt, so dafs das Vanillin in besserer Ausbeute und fast völlig rein entsteht.

Kl. 12o. Nr. 122852 vom 29/7. 1900. [27/7. 1901].

Ernst Wirth, Dortmund, *Verfahren zur Reinigung des Rohanthracens von Carbazol und seinen Homologen.* Rohanthracen wird in Ggw. eines indifferenten Lösungsmittels, in welchem Anthracen wl. ist, während die Nitrosocarbazole sich darin l. (z. B. Bzl.), mit salpetriger S. behandelt und die erhaltene Lsg. vom als

Rückstand zurückbleibenden Anthracen getrennt. Letzteres wird mit Bzl. gewaschen und getrocknet. Die das *Nitrosocarbazol* enthaltende Bzl.-Lsg. wird mit Schwefelsäure (D. 1,5) erwärmt, wodurch das Nitrosocarbazol in das von ZEIDLER (Ann. d. Chemie **191**. 285) zuerst aus festem Nitrosocarbazol dargestellte grüne, in allen Lösungsmitteln unl. Oxydationsprodukt von unbekannter komplizierter Zus. übergeht. Das dabei entweichende Stickoxyd wird gesammelt und von neuem zur Herst. von Salpetrigsäuregas benutzt. Das neue Verf. bietet gewisse Vorteile gegenüber bereits bekannten Reinigungsverf. für Rohanthracen (s. die Patentschrift).

Kl. 12o. Nr. 123052 vom 29/8. 1900. [29/7. 1901].

Chemische Fabrik von Heyden, Aktien-Gesellschaft, Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurechloriden und -anhydriden.* Das Verf. zur Herst. der Chloride und Anhydride von Carbonsäuren beruht auf der Einw. von aromatischen Sulfonsäurechloriden auf die trockenen Salze der Carbonsäuren gemäfs den Gleichungen:

$$\text{I.}\quad C_6H_5SO_2Cl + CH_3\cdot CO\cdot ONa = CH_3\cdot CO\cdot Cl + C_6H_5SO_3Na;$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5SO_2Cl + 2CH_3\cdot CO\cdot ONa = (CH_3\cdot CO)_2O + C_6H_5SO_3Na + NaCl.$$

Beim Erwärmen der entsprechenden Mischungen tritt unter Temperatursteigerung Rk. ein. Man erhält so *Acetylchlorid* aus *p-Toluolsulfochlorid* und *Natriumacetat; Essigsäureanhydrid* aus Natriumacetat u. p-Toluolsulfochlorid oder *Benzolsulfochlorid, Propionsäureanhydrid* aus propionsaurem Natrium und p-Toluolsulfochlorid, *Benzoësäureanhydrid* aus Natriumbenzoat und Benzolsulfochlorid. Kocht man salicylsaures Natrium mit p-Toluolsulfochlorid in Bzl.-Lsg. am Rückflufskühler, so erhält man *Salicylsäurechlorid*, $C_6H_4(OH)CO\cdot Cl$, das nach Abtrennung der in geringer Menge entstehenden Nebenprodd. wie Salicylid, Salicylsäuretoluolsulfosäureester, beim Verdampfen des Bzl. als helle, gelbe, butterartige M. hinterbleibt, die mit Ammoniak Salicylamid und mit Phenolen Salole liefert.

Kl. 12q. Nr. 123099 vom 27/3. 1900. [27/7. 1901].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von im Magensaft unlöslichen Resorcinderivaten.* In W. und SS. unl., geschmacklose Acidylderivate des in der Patentschrift 117890 (vergl. C. **1901**. I. 548) beschriebenen *Diresorcylmethylensalicylaldehyds* werden erhalten, wenn man dieses Prod. der Einw. von acidylierenden Agenzien, wie Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid, Propionylchlorid etc. unterwirft. Der Verwendung der nicht acetylierten, für die Darmantisepsis wichtigen Prod. stand dessen schlecher Geschmack entgegen. Die neuen Prodd. sind geschmacklos, passieren unverändert den Magen u. werden erst im Darm gespalten unter Rückbildung der nicht acidylierten wertvollen Prodd. Je nach der Menge des angewendeten Acidylierungsmittels entstehen verschiedene Säurederivate. Wertvoll ist besonders die Diacetylverb., ein feines, rotgelbes Pulver, unl. in W., ll. mit rotbrauner Farbe in verd. Sodalsg., F. 205—220° unter Zers. Die höher acetylierten Prodd. sind von hellerer, mehr gelblicher Farbe, weniger l., bzw. unl. in verd. Sodalsg. und zeigen niedrigeren F. Das rotgelbe Monoacetylderivat, F. gegen 240°, ist noch leichter l. in verd. Sodalsg. als das Diacetylderivat.

Kl. 12q. Nr. 123128 vom 4/11. 1900. [30/7. 1901].

Adolf Heinemann, Magdeburg, *Verfahren zur Abscheidung reiner Ellagsäure aus den Rückständen der Gallussäurefabrikation.* Zur Reinigung der *Ellagsäure* löst man den beim Invertieren von Gallextrakten vermittelst SS. entstehenden Nd. nach dem Waschen mit W. in h. Alkalilauge, filtriert und fällt mit einem Ammoniumsalz, z. B. Chlorammonium, das Ammoniumsalz der Ellagsäure aus. Die Verunreinigungen

der rohen Ellagsäure bleiben hierbei gel. Man kann auch die Rückstände von der Inversion direkt mit Ammoniak waschen und das gebildete unl. Ammoniumsalz der Ellagsäure mit einer S. zerlegen.

Kl. 12q. Nr. 123138 vom 1/7. 1900. [30/7. 1901].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Äthylendiamincarbonat.* Durch Einleiten von Kohlensäure in Äthylendiamin mit oder ohne Verdünnungsmittel unter Bewegen, bezw. Verteilen und Abkühlen der M. erhält man festes *Äthylendiamincarbonat* von der Formel $C_2H_8N_2 \cdot CO_2$, ll. in W., luft- u. lichtbeständig; verflüchtigt sich, im Röhrchen erhitzt, gegen 170°. Die Lsg. in W. reagiert stark alkal. und schmeckt schwach laugenhaft.

Kl. 12r. Nr. 123053 vom 28/6. 1900. [29/7. 1901].

Friedrich Daub, Haarlem (Holland), *Verfahren zur Beseitigung der Schwefelverbindungen aus Kohlenteerdestillaten.* In das zu destillierende *Rohbenzol*, Teeröl etc. leitet man einen Strom von Kohlenoxyd oder kohlenoxydreichen Gasgemischen (Generatorgasen) ein und erhitzt das so erhaltene Dampf- oder Gasgemisch auf etwa 200 bis 300°. Bei dieser Überhitzung zersetzen sich die Schwefelverbb., hauptsächlich Schwefelkohlenstoff, wahrscheinlich gemäſs der Gleichung:

$$CS_2 + CO = COS + C + S.$$

Man erhält ein von Schwefel fast freies Bzl., wenn man das Kondensationsprod. mit verd. Schwefelsäure behandelt und nochmals destilliert.

Kl. 16. Nr. 122683 vom 21/2. 1900. [29/7. 1901].

Aktiengesellschaft der chemischen Produkten-Fabrik Pommerensdorf, Stettin, *Verfahren zur Darstellung von angereichertem Superphosphat.* An Stelle der sonst neben Schwefelsäure zum Aufschlieſsen von Phosphaten benutzten Phosphorsäurelsgg. verwendet man eine durch Auslaugen von Superphosphat erhaltene phosphorsäurehaltige Monocalciumphosphatlauge, wobei die Konzentration der Schwefelsäure vorteilhaft mit Rücksicht auf die Konzentration der Lauge und die Aufschlieſsbarkeit des aufzuschlieſsenden Phosphats bemessen wird.

Kl. 18a. Nr. 122637 vom 27/11. 98. [26/7. 1901].

Wassily Ivanoff, St. Petersburg, *Verfahren zur Gewinnung von schmiedbarem Eisen unmittelbar aus Erzen.* Die Erze werden in bekannter Weise unter Anwendung eines reduzierenden kohlenstoffhaltigen Gasstromes in einem Schachtofen auf Eisen verschmolzen, und in unmittelbarem Anschluſs daran wird, wie ebenfalls bekannt, das flüssige Eisen dem Frischprozeſs unterworfen. Dabei werden gemäſs vorliegender Erfindung die aus dem Frischraum austretenden h. Gase zwecks Nutzbarmachung ihrer Wärme und ihres Kohlenstoffgehalts durch einen Generator und sodann wieder zum Reduzieren von Eisenerz durch den Schachtofen geleitet.

Kl. 22a. Nr. 120980 vom 20/8. 98. [25/7. 1901].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung sekundärer Diazofarbstoffe aus Nitroamidophenolen.* Violett- bis blauschwarze sekundäre Diazofarbstoffe werden erhalten, wenn man die Diazoverbb. der *Nitroamidophenole* mit *α-Naphtylamin* oder dessen zur Darst. weiter diazotierbarer Prodd. verwendeten Sulfosäuren als Mittelkomponenten kombiniert u. die erhaltenen Zwischenfarbstoffe nach neuerlicher Diazotierung mit Aminen, Phenolen, Amidophenolen und deren Sulfo- u. Carbonsäuren kuppelt. Als Nitroamido-

phenole werden *o-Amido-p-nitrophenol* (STRUCKENBERG, LIEBIG's Ann. **205**. 72) und *p-Amido-o-nitrophenol* (HÜBNER, LIEBIG's Ann. **210**. 382) verwendet. Die Diazoverbb. beider sind wl. u. vereinigen sich glatt sowohl mit α-Naphtylamin als mit *1-Naphtylamin-6,7-sulfosäure* unter Farbstoffbildung; diese Zwischenkörper scheiden sich als wl. grünschimmernde Prodd. ab, welche sich in verd. Natronlauge, bezw. Soda l., sich leicht weiter diazotieren und mit Chromogenen zu sekundären Disazofarbstoffen vereinigen lassen.

Kl. 22a. Nr. 122894 vom 28/12. 98. [17/7. 1901].
(Zus.-Pat. zu Nr. 120980 vom 20/8. 98.; vgl. vorstehend.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung sekundärer Disazofarbstoffe aus Nitroamidophenol.* Ein besonders wertvoller Farstoff wird unter Verwendung des Verf. des Hauptpatents gewonnen, wenn man als Nitrophenol *o-Amido-p-nitrophenol* und als Schlufskomponent *1,8,4-Dioxynaphtylaminsulfosäure S* verwendet. In Mittelstellung läfst sich an Stelle von *α-Naphtylamin 1-Naphtylamin-(6,7)-sulfosäure* anwenden, wodurch ein Farbstoff von sehr ähnlichen Eigenschaften, der aber tinktoriell weniger wertvoll ist, erhalten wird.

Kl. 22a. Nr. 122904 vom 16/11. 99. [1/8. 1901].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von substantiven Azofarbstoffen aus Carbonyldioxydinaphtylamindisulfosäure.* Die gemäfs Patent 116200 (C. **1901**. I. 70) darstellbaren Harnstoffe der Naphtalinreihe liefern mit Diazoverbb. Farbstoffe, die sich durch ihre zum Teil äufserst klaren, gelborange bis blauen Nüancen, sowie durch verhältnismäfsig grofse Säureechtheit auszeichnen und Baumwolle direkt anfärben. Die Kuppelung mit 1 Mol. Diazoverb. erfolgt zweckmäfsig in schwach saurer, diejenige mit 2 Mol. am glattesten in sodaalkal. Lsg. Bei der Kuppelung mit 2 Mol. kann man ein und dieselbe oder zwei verschiedene Diazokomponenten verwenden. In einer Tabelle sind in der Patentschrift die Färbungen für eine gröfsere Zahl von Farbstoffen aus der *Carbonyldioxydinaphtylamindisulfosäure* (aus β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure) angegeben.

Kl. 22a. Nr. 122905 vom 25/1. 1900. [30/7. 1901].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung substantiver Monoazofarbstoffe aus der β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure.* Durch Kombination der Diazoverbb. der Naphtylamine mit der *β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure* erhält man rote Monoazofarbstoffe, die unerwarteter Weise eine grofse Affinität zur Baumwollfaser aufweisen.

Schlufs der Redaktion: den 29. Juli 1901.

R. FRIEDLAENDER & SOHN in BERLIN, NW., Carlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

W. Louguinine

Beschreibung der Hauptmethoden,

welche bei der Bestimmung der Verbrennungswärme üblich sind.

112 Seiten gross-4, mit 4 Tafeln in Kupferstich und 21 Textfiguren.

Preis 10 Mark.

Der Verfasser bietet in diesem Werke eine historische Darstellung der verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen, und giebt dann eine eingehende Beschreibung von Berthelot's calorimetrischer Bombe und deren Anwendung. Den Schluss macht eine ausführliche Darlegung der bis jetzt zur Anwendung gebrachten Systeme des Eiscalorimeters.

Früher erschien in unserem Verlage:

W. Marckwald.

Ueber die Beziehungen zwischen dem Siedepunkte und der Zusammensetzung chemischer Verbindungen,

welche bisher erkannt worden sind.

55 Seiten in-8. 1887. Preis 2 Mark.

Darstellung der physikalischen Eigenschaften der chemischen Verbindungen CpHqOr

als Function der Atomsumme oder Densitätszahl p + q + r.

Von

J. A. Groshans.

Ein Band von 224 Seiten in gross-8. 1896.

Preis 6 Mark.

In dem vorliegenden Werke handelt es sich um ein neues Attribut der chemischen Elemente und Verbindungen, das vom Verfasser Densitätszahl genannt wird. Die gefundenen neuen Resultate liegen zwar ausserhalb des augenblicklich eingeschlagenen Weges der Wissenschaft, dürften sich aber für die physikalische Chemie von hoher Bedeutung erweisen.

Früher erschien von demselben Verfasser:

Des Combinaisons Chimiques Cp Hq Or

et des Nombres de Densité des Eléments.

1888. 83 pag. in-8. Preis ℳ 2.—.

Des Dissolutions aqueuses par rapport aux Nombres de Densité des Eléments.

1888. 103 pag. in-8. Preis ℳ 2.40.

Die **Fabrikate** der **Sanitäts-Porzellan-Manufaktur W. Haldenwanger**

Abdampfschalen, Schmelztiegel, Kasserollen, Mörser etc. etc.

sind durch sämmtliche Handlungen chemisch-pharmaceutischer Apparate

zu beziehen.

Gr. Posten Holzasche.

Welche chem. Fabrik kauft grösseren Posten **Holzasche**, abzunehmen Station Hamburg. Gefl. Offerten unter **J. M. 3** an **P. Conström, Hamburg, Neuerwall 40.**

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Carlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Biograph.-litterar. Handwörterbuch

der

wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. Carl Schaedler.

Preis gebunden in Leinwand ℳ 3.60.

Patente Gegr. 1878

BERLIN N.W.

A. Kuhnt & R. Deissler

Gebrauchsmuster

Junger Chemiker,

bisher Assistent an einem Königl. Institut zu Berlin, sucht zum Eintritt in die Praxis Stellung.

Offerten unter **P. V. 9** durch **Rudolf Mosse, Berlin SW.**

Im Verlage von **R. Friedländer & Sohn** in **Berlin** erschien:

Das genetische System der chemischen Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten in 8., mit 1 lithogr. Tafel. 1893. Preis 4 ℳ.

Inhalt: Die Stammtafel der Elemente. Die Atomgewichte. Die Atomgewichts-Unterschiede. Die Volumgewichte. Die Atomvolume. Die Wärmecapacitäten. Die Atomwärmen. Die Volumwärmen. Die elektrochemische Spannung. Der Magnetismus. Die Werthigkeit. Die unbekannten Elemente. Die organischen Elemente.

Anlagen

zur

Herstellung von Nitroglycerin

baut

J. L. C. ECKELT, Berlin N. 20, *Prinzen-Allee 83.*

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: J. Leschinski, Berlin.

Nr. 8. 1901. Bd. II.
S. 521—568.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. **Rudolf Arendt**
in **Leipzig**, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren:
Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Ing.-Chemiker P. Dauge in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Prof. Dr. E. Fromm in Freiburg i. B. — J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. Mach in Marburg. — Dr. F. Muhlert in Elberfeld. — Dr. Th. Posner in Greifswald. — Dr. B. Prager in Berlin. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Dr. O. Ruff in Berlin. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Prof. Dr. M. Siegfried in Leipzig. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

72. Jahrgang (5. Folge. 5. Jahrgang) 1901. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Apparate. E. Rupp, Über einige Laboratoriumsapparate 521. — A. Ragosine, Über das Viscosimeter Engler-Ragosine 522. — Jos. Winklhöfer, Automatischer Filtrierapparat 522.

Anorganische Chemie. N. A. Orlow, Ein neuer Fall der Bildung von blauem (oder grünem) Wöhler'schem Schwefel 522; Über die Reaktion der Bildung der grünen Modifikation des Schwefels 522. — R. Wolffenstein und F. Groll, Über jodwasserstoffsaures Hydroxylamin 523. — Alfred Stock u. Walther Doht, Die Reindarstellung des Antimonwasserstoffs 523. — Henri Becquerel, Einige Beobachtungen über das Uran etc. 524.

Organische Chemie. Victor Löwy und Fritz Winterstein, Einwirkung von Schwefelsäure auf das Glykol aus Isobutyr- und Isovaleraldehyd 524. — Hugo Koch und Theodor Zerner, Kondensation von Propion- und Formaldehyd 525. — C. Marie, Wirkung der unterphosphorigen Säure auf Aceton 526. — Hans Meyer, Über eine allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von Chloriden der organischen Säuren 527. — R. Wolffenstein und G. Bumcke, Über Cellulose 529. — M. Busch, Die Konstitution der Urazine 529. — M. Busch und Alfred Grohmann, Synthesen in der Urazolreihe 531. — M. Busch u. C. Heinrichs, Über die 1,4-Dialkylurazole 533. — W. A. Noyes, Synthese von Derivaten des Dimethylcyklopentanons etc. 534. — C. Loring Jackson u. G. E. Behr, Symmetrisches Trijodbenzol 535. — C. Loring Jackson und W. P. Cohoe, Derivate des m-Dibromdinitrobenzols 536. — C. Loring Jackson und Richard B. Earle, Einwirkung von Natriumsulfit auf Tribromdinitrobenzol etc. 537. — A. Wohl und W. Aue, Über die Einw. von Nitrobenzol auf Anilin etc. 537. — R. Thomas-Mamert und A. Striebel, Kondensation des Ketipinsäureesters mit den Orthodiaminen 539. — P. Kattwinkel und R. Wolffenstein, Über Dibenzyldinitrile 541. — C. Loring Jackson und Waldemar Koch, Über Derivate des o-Benzochinons 541. — A. E. Tschitschibabin, Darstellung einfacher und gemischter Säureanhydride 543. — N. Kurssanow, Über Propylhexamethylen 544. — Oswald Schreiner, Über Phellandrennitrit etc. 544. — J. Bishop Tingle, Campheroxalsäurederivate 544. — Paul Cohn, Über neue Diphenylaminderivate 545. — Carl Bülow und Walther von Sicherer, Über Derivate des [1,4-Benzopyranols], der Muttersubstanz einer neuen Klasse von Farbstoffen 547. — Arthur Marcuse u. Richard

Wolffenstein, Zur Kenntnis des Wasserstoffsuperoxyds 550. — Martin Auerbach und Richard Wolffenstein, Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf tertiäre Basen 550. — W. Hohenemser und R. Wolffenstein, Zur Stereochemie der Piperidinreihe 550. — Arthur Marcuse und R. Wolffenstein, Zur Stereochemie der Piperidinreihe 551. — A. Eibner, Berichtigung bezüglich o-Toluchinaldin 552. — Hugo Voswinckel, Über Derivate des Triazans 552.

Physiologische Chemie. Lucien Geschwind, Zuckerführende Pflanzen 552. — L. van Itallie, Unters. über Styrax 553. — J. B. Nagelvoort, Colchicin in Flores Colchici autumnalis L. 553. — Rich. Otto, Reifestudien bei Äpfeln 553. — Berthelot, Über die Acidität einiger tierischer Absonderungen 553. — Richard u. Eduard Wolffenstein, Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung in der Piperidinreihe 554.

Agrikulturchemie. C. Fruwirth, Einfluß der Samenfarbe bei Rotklee 554. — H. Immendorff, Humussäuren in Mineralböden 554. — Br. Tacke, Alinit 555. — C. Schulze, Alinitfrage 555. — B. Schulze, Düngungsversuche mit verschiedenen Stickstoffdüngern 555; Prüfung verschiedener Kalisalze 556. — Krenz und Gerlach, Versuche mit Fäkalien 556. — Mag. A. Thomson, Die Kulturpflanze und organische Stickstoffverbb. 556.

Analytische Chemie. Karl Dieterich, Neue, höchst empfindliche Reagenspapiere 557. — W. Schuler, Versuche über die Empfindlichkeit der spektralanalytischen Reaktionen 557. — Joseph W. Ellms und Jay C. Beneker, Die Bestimmung der Kohlensäure im Wasser 557. — E. G. Runyan, Ein neuer Indikator zum Gebrauch bei der Bestimmung der Gesamtsäure in Weinen 558. — Otto Schmatolla, Phenolphtaleïn als Indikator 558. — T. Fairley, Arsenbestimmungen in Malzdarren 558. — F. C. J. Bird, Die Gutzeit'sche Probe auf Arsen 559. — N. Schoorl, Eine mikrochemische Reaktion auf Atropin 560. — C. Ainsworth Mitchell, Über die Maumené-Probe für Öle 560. — A. B. Stevens, Opiumprüfung 561. — Albert B. Prescott, Der Nachweis von Methylalkohol in Gegenwart von Äthylalkohol 562. — D. Holde, Qualitativer Nachweis von Mineralöl in Harzöl 563. — B. Sjollema, Jodbestimmung im Jodol 563. — H. Cohen, Titration mit Jodeosin als Indikator 563. — M. Gary, Die Prüfung von Traß 563.

Technische Chemie. Otto Mayer u. E. Marckwald, Käufliches Kupferoxyd 564. — Karl Zulkowski, Zur Erhärtungstheorie der hydraulischen Bindemittel 564. — Siegfried Jacobi, Über die Pikrinsäurefabrikation 565.

Bibliographie 565. — **Patente** 566.

Namenregister.

Aue, W. 537.
Auerbach, M. 550.
Becquerel, H. 524.
Behr, G. E. 535.
Beneker, J. C. 557.
Berthelot 553.
Bird, F. C. J. 559.
Bülow, C. 547.
Bumcke, G. 529.
Busch, M. 529. 531. 533.
Cohen, H. 563.
Cohn, P. 545.
Cohoe, W. P. 536.
Dieterich, K. 557.
Doht, W. 523.
Earle, R. B. 537.
Eibner, A. 552.
Ellms, J. W. 557.
Fairley, T. 558.
Fruwirth, C. 554.
Gary, M. 563.
Gerlach 556.
Geschwind, L. 552.
Grohmann, A. 531.
Groll, F. 523.
Heinrichs, C. 533.
Hohenemser, W. 550.
Holde, D. 563.
Immendorff, H. 554.
Itallie, L. van 553.
Jackson, C. L. 535. 536. 537. 541.
Jacobi, S. 565.
Kattwinkel, P. 541.
Koch, H. 525.
Koch, W. 541.
Krenz 556.
Kurssanow, N. 544.
Löwy, V. 524.
Mayer, O. 564.
Marckwald, E. 564.
Marcuse, A. 550. 551.
Marie, C. 526.
Meyer, H. 527.
Mitchell, C. A. 560.
Nagelvoort, J. B. 553.
Noyes, W. A. 534.
Orlow, N. A. 522.
Otto, R. 553.
Prescott, A. B. 562.
Ragosine, A. 522.
Runyan, E. G. 558.
Rupp, E. 521.
Schmatolla, O. 558.
Schoorl, N. 560.
Schreiner, O. 544.
Schuler, W. 557.
Schulze, B. 555. 556.
Schulze, C. 555.
Sicherer, W. v. 547.
Sjollema, B. 563.
Stevens, A. B. 561.
Stock, A. 523.
Striebel, A. 539.
Tacke, B. 555.
Thomas-Mamert, R. 539.
Thomson, M. A. 556.
Tingle, J. B. 544.
Tschitschibabin, A. E. 543.
Voswinckel, H. 552.
Winklhöfer, J. 522.
Winterstein, F. 524.
Wohl, A. 537.
Wolffenstein, E. 554.
Wolffenstein, R. 523. 529. 541. 550. 551. 554.
Zerner, T. 525.
Zulkowski, K. 564.

Chemisches Central-Blatt.

1901 Band II. Nr. 8. 21. August.

Apparate.

E. Rupp, *Über einige Laboratoriumsapparate.* Fig. 27 illustriert eine neue doppelt-wirkende *Waschflasche*, deren zwei ineinander liegende Behälter entweder mit der gleichen oder zwei verschiedenen Waschfl. beschickt werden können. An den die Gasröhren tragenden Hohlstopfen ist ein bis in das untere Drittel des äufseren Flaschenmantels hineinreichender Flüssigkeitsbehälter angeschmolzen. Nachdem das Gas diesen passiert hat, tritt es zu erneuter Waschung in das Aufsengefäfs ein und wird von da durch eine die Innenflasche durchsetzende Röhre abgeführt.

Die Waschflasche wird aufserdem in einer zweiten Form konstruiert, bei der durch bauchige Erweiterungen der Einleitungsröhren ein Zurücksteigen der Waschflüssigkeiten bei negativem Gasdrucke vermieden wird.

Fig. 27.

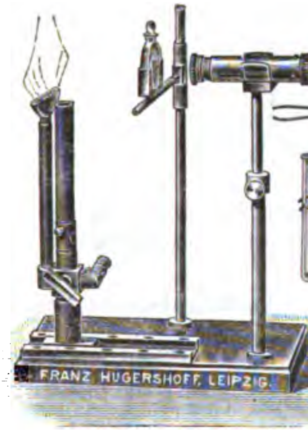


Fig. 28.

Fig. 29.

Fig. 28 erläutert ein *Stativ für spektralanalytische Untersuchungen*, welches die Träger für ein horizontal und vertikal verschiebbares Spekroskop à vision directe, für das Untersuchungsobjekt, ferner eine Leucht- und Bunsenflamme in einer einzigen für immer genau ausgerichteten Anordnung enthält. Die hintereinanderliegenden Brenner werden an einem gemeinschaftlichen Gaszuführungsstück durch einfache Hahnüberdrehung gespeist und sind vermittelst Keilschlitten dem Spektroskop beliebig zu nähern. Die seitlich stehende Stativstange trägt vertikal verschiebbar einen Reagensrohrhalter, einen Halter für Fläschchen der bekannten flachen Form zur Unters. von Fll. und einen durch Kniegelenk beliebig verstellbaren Spaltdraht zur Aufnahme der üblichen, an Glasrohrstücke angeschmolzenen Platinösen.

Fig. 29 giebt eine nur aus Glas bestehende Gasentwickelungsvorrichtung nach dem Auftropfverfahren wieder. Bezugsquelle für alle drei App.: Fr. Hugershoff, Leipzig. (Einges. Sep. vom Vf.) Hesse.

A. Ragosine, *Über das Viscosimeter Engler-Ragosine.* Vf. hat an dem ENGLERschen Viscosimeter einige Verbesserungen (vgl. Fig. 30) angebracht, die ermöglichen, W. u. Öl konstant auf 50° zu erhalten. Der obere Deckel ist mit einem schlechten Wärmeleiter *c* bekleidet; zur Erwärmung des Wasserbades dient das kupferne Rohr *a* mit dem Ablaſshahn *b*; in dem Deckel befindet sich eine Öffnung *d*, welche den Luftzutritt ermöglicht; der Stift ist durchbohrt und mittels eines Drahtes *e* aufgehängt, solange das Öl läuft. — Die Temperatur des Öles hält sich sehr konstant, die mögliche Abkühlung beträgt nur 0,1—0,3°. Der App. ist von Dr. ROBERT MUENCKE, Berlin NW., zu beziehen. (Chem.-Ztg. **25**. 628. 24/7. Palembang. Sumatra.) HESSE.

Jos. Winklhöfer, *Automatischer Filtrierapparat.* Der Apparat (Fig. 31) wird in Thätigkeit gesetzt, indem man nach Einlegen des leeren Hebers *B* das Gefäſs *A* neigt, bis bei *e* die Fl. heraustropft, der Trichter läuft dann voll, bis das Niveau *NN* erreicht ist. Sinkt das Niveau im Trichter, so tritt bei *b* Luft in das Gefäſs *A* ein,

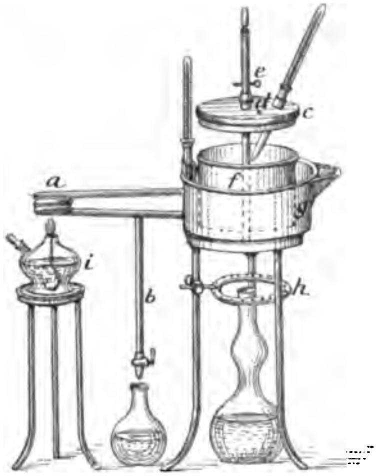


Fig. 30.

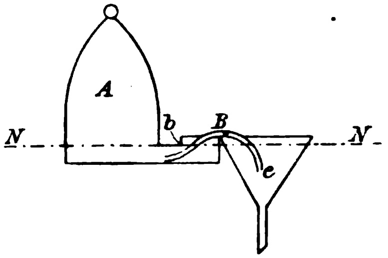


Fig. 31.

und die Fl. flieſst wieder nach. (Chem.-Ztg. **25**. 628—29. 24/7. Zwijndrecht. Holland. Lab. der Internat. Guano-Superphosphatwerken). HESSE.

Anorganische Chemie.

N. A. Orlow, *Ein neuer Fall der Bildung von blauem (oder grünem) Wöhler'schem Schwefel.* Schüttet man in eine Lsg. von S_2Cl_2 in Bzl. trockenes Bi_2S_3 u. erwärmt die von einigen grünschwarzen Klumpen dekantierte Fl. bis 70°, so bildet sich ein grünes Pulver, welches in Bzl. sich nicht verändert, beim Trocknen oder Übergieſsen mit A. aber gelb bis weiſs wird und fast reinen S (ca. 5°/₀ Asche) vorstellt. Wie Bi_2O_3 wirken auch ZnS und CdS. Das mittels letzteren hergestellte Prod. enthält auch blaue Körner, weshalb Vf. diese grüne S-Abart mit der WÖHLER'schen identifiziert. Vf. glaubt, daſs der blaue S zum gewöhnlichen im Verhältnis von Sauerstoff zum Ozon steht. Möglicherweise ist die in allen Prodd. gefundene Asche ($BiCl_3$) ein unumgänglich notwendiges Kondensationsmittel. (Siehe auch das untenstehende Referat.) (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 397—99. 14/7. Kasan. Pharm. Univ.-Lab.) DAUGE.

N. A. Orlow, *Über die Reaktion der Bildung der grünen Modifikation des Schwefels.* Vf. giebt Ergänzungen zu oben referierter Arbeit. Die B. des grünen S findet auch ohne Ggw. von Bzl. statt. CS_2 und Toluol wirken wie Bzl. — Die Rk. verläuft nach Unterss. des gebildeten Nd. bei Anwendung von CdS nach folgenden Proportionen:

$$CdS + S_2Cl_2 = CdCl_2 + S_2.$$

Ein Prod. $CdCl_2S_3$ dürfte ausgeschlossen sein aus Analogie mit dem Bi-Prod., da der dort gebildete Nd. von äufserst schwankender Zus. ist (0—90% $BiCl_3$). (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 400—3. 14/7. Kasan. Pharm. Univ.-Lab.) Dauge.

R. Wolffenstein und **F. Groll**, *Über jodwasserstoffsaures Hydroxylamin.* Von den Jodhydraten des Hydroxylamins sind bisher die Verbb. $(NH_3O)_3HJ$ u. $(NH_3O)_2HJ$ beschrieben worden; das *neutrale Hydroxylaminjodhydrat*, $NH_3O \cdot HJ$, bildete sich, als eine Lsg. äquimolekularer Mengen frisch destillierten Hydroxylamins (2,8 g) mit 12,7%ig. HJ in 100 g W. im Vakuum bei höchstens 26° eingeengt wurde. Das Destillat enthielt weder $NH_2 \cdot OH$, noch HJ; der Rückstand erstarrte im Vakuum über P_2O_5 zu flachen, meist hellgelb gefärbten Nadeln, die sich beim Erwärmen unter Jodabscheidung dunkel färbten und bei 83—84° explosionsartig zers. Das Salz ist aufserordentlich hygroskopisch, läfst sich aber aus wenig Methylalkohol umkrystallisieren. — Bei der *Destillation des Hydroxylamins* ist besondere Vorsicht am Platze. Als die Vff. einmal die Base im Vakuum fast völlig übergetrieben hatten, und die Flammen, ohne dafs das Vakuum aufgehoben wurde, bereits entfernt waren, explodierte der nur wenige Tropfen betragende Rückstand mit beispielloser Heftigkeit. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2417—20. 20/7. [9/7.] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule. Berlin.) Stelzner.

Alfred Stock und **Walther Doht**, *Die Reindarstellung des Antimonwasserstoffs.* Die Vff. geben einen Abrifs der Geschichte des *Antimonwasserstoffs*, H_3Sb, u. zeigen, dafs man dieses Gas bisher nur in sehr unreiner Form (d. h. stark mit Wasserstoff gemischt) erhalten hat. Auch Olszewski (Monatshefte f. Chemie **7**. 371), welcher versuchte, den H_3Sb mittels sd. Äthylen zu verfl. und zu reinigen, mufs ein unreines (wahrscheinlich lufthaltiges) Prod. verwendet haben, denn seine Angaben über die Eigenschaften des Gases sind nicht zutreffend. Die Vff. beobachteten, dafs man durch Einw. angesäuerter Antimonlsgg. auf Na-Amalgam zwar ein relativ antimonreiches Gas gewinnt, dafs dasselbe aber mit CO_2 gemengt ist. Sie entwickelten das Gas infolgedessen aus einer gepulverten Legierung von 75% Zink + 25% Antimon, welche sie mit konz. Weinsäurelsg. übergossen und dann mit verd. Salzsäure überschichteten. Die Entw. wurde in kurzen Reagensgläschen vorgenommen; das Gas durchstrich zwei Waschgläschen mit eiskaltem W. und wurde dann über P_2O_5 getrocknet. Die Ausbeute an H_3Sb war stets gering und überdies von der Qualität der Materialien sehr abhängig. Das Gas wurde in dünnwandigen, mit flüssiger Luft gekühlten U-Röhrchen kondensiert. Die oberen Teile der Schenkel dieser Röhrchen waren durch ein Querrohr verbunden; ein Dreiweghahn gestattete, beim Wiederverdampfen des verflüssigten H_3Sb, den einen Schenkel an seinem oberen Teil direkt mit dem anderen zu verbinden; hierdurch war es möglich, den Wasserstoff beim Ansteigen des H_3Sb rasch und gleichmäfsig aus beiden Schenkeln des Rohres zu verdrängen. — Der SbH_3 kondensierte sich leicht in Form eines weifsen Ringes; gelegentlich bildete er auch kleine farblose Krystalle, die beim Herausnehmen des Gefäfses aus der flüssigen Luft zu einem gleichfalls farblosen Tropfen zusammenschm. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur entwickelte sich dann ein Gas, das dumpfig, schwach an H_2S erinnernd (also ganz anders als H_3P und H_3As), roch, sich über Hg auffangen liefs und bei Abschlufs von Luft und W. recht beständig war. Durch den elektrischen Funken wird der Antimonwasserstoff, selbst wenn er 40% H enthält, explosionsartig zers. in H und Sb, welches letzteres sich als graues Pulver abscheidet, das sich mit Hg langsam amalgamiert. Auch durch Erwärmen zerfällt das Gas in seine Bestandteile; die D. betrug 61,83, bezw. 61,65 auf H, 4,303, bezw. 4,291 auf Luft bezogen. Das entwickelte Vol. H, sowie die quantitativ bestimmte Menge Sb entsprachen der Formel H_3Sb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2339—44. 20/7. [10/7.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) Stelzner.

Henri Becquerel, *Einige Beobachtungen über das Uran bei sehr niedrigen Temperaturen.* Um festzustellen, ob das Strahlungsvermögen des Urans sich bei sehr niedriger Temperatur ändere, hat Vf. ein System aus Uran und Kupfer, dessen Potential bei 24,8° um 0,108 Volt pro Sekunde zunahm, konstruiert (Einzelheiten vgl. Original) und darauf das Uran mit flüssiger Luft umgeben. Das Potential des Systems stieg jetzt nur noch um 0,054 Volt pro Sekunde, die Ladegeschwindigkeit war also auf die Hälfte gesunken. Diese Erscheinung beruht indessen, wie eine Reihe anderer Verss. ergeben hat, nicht auf einer Abnahme des Strahlungsvermögens des abgekühlten Urans, sondern es werden einfach die aktivsten, leicht absorbierbaren Strahlen, welche die Luft leitend machen, von der zwischen der Uranscheibe und dem dünnen Aluminiumblättchen befindlichen, stark abgekühlten Luftschicht absorbiert.

Weiter hat Vf. einige bereits von J. Dewar angestellte Verss. wiederholt. Wirft man einen Krystall von Urannitrat in fl. Luft, so leuchtet er augenblicklich; er hört auf zu leuchten, wenn er die Temperatur der fl. Luft angenommen hat, und beginnt von neuem Licht auszustrahlen, wenn er sich wieder erwärmt. Reibt man einen in fl. Luft liegenden Krystall, auch wenn er nicht leuchtet, gegen die Wandungen des Glases, so tritt ein Leuchten auf, analog jenem, welches beim Reiben von Hg gegen Glas in der Barometerleere entsteht. Krystalle des Urankaliumdoppelsulfats zeigen diese Erscheinungen nicht. Vf. erklärt dieses Leuchten in Übereinstimmung mit Dewar für die Folge von elektrischen Erscheinungen, die durch molekulare Kontraktion hervorgerufen wurden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 199—202. [22/7.*].)

Düsterbehn.

Organische Chemie.

Victor Löwy und **Fritz Winterstein**, *Einwirkung von Schwefelsäure auf das Glykol aus Isobutyr- und Isovaleraldehyd.* Vff. haben die schon von Lilienfeld u. Taus (Monatshefte f. Chemie **19**. 61; C. **98**. II. 417) begonnene Unters. der durch H_2SO_4 verschiedener Konzentrationen aus dem Glykol aus Isobutyr- und Isovaleraldehyd (F. 79°) entstehenden Einwirkungsprodd. wieder aufgenommen u. fortgeführt.

Die von Fossek beschriebenen „höher und nieder siedenden Oxyde“ konnten Vff. durch Kochen mit H_2SO_4 nicht erhalten. 50- und höher %ige K_2SO_4 liefert nur eine sehr geringe Menge eines destillierbaren Öles, schwächere H_2SO_4 wirkt überhaupt nicht. Dagegen erhielten Vff. durch achtstündiges Erhitzen von je 10 g Glykol mit 20 g 30%iger H_2SO_4 im geschlossenen Rohre auf 150° ein Öl, das durch fraktionierte Dest. unter gewöhnlichem Drucke und in vacuo in vier Körper mit konstantem Kp. getrennt werden konnte. I. Kp_{760}. 112°; II. Kp_{760}. 140°; III. Kp_{760}. 175°; IV. Kp_{18}. 140° (Kp_{760}. 240°).

Untersuchung der Substanz Kp. 112°. Die Analysenzahlen ergeben die Formel C_9H_{16}. Farblose, leicht bewegliche Fl., von intensiv minzenartigem Geruche, l. in A. und Ä., unl. in W., mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Verb. ist aus dem Glykol $C_9H_{20}O_2$ durch Austritt von $2H_2O$ entstanden. Der KW-stoff addiert 2Br, enthält also nur eine doppelte Bindung. Bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ wird ein Gemisch von Isobutter- u. Isovaleriansäure gebildet. Vff. nehmen an, daß der KW-stoff die Konstitution $(CH_3)_2CH\cdot CH : C\cdot C(CH_3)_2$ (mit CH_2-Brücke zwischen C und C) besitzt.

Untersuchung der Substanz Kp. 140°. Die Analysenzahlen ergeben die Formel $C_9H_{18}O$; die Verb. ist demnach durch Austritt von $1H_2O$ auf $C_9H_{20}O_2$ entstanden. Farblose, lichtbrechende, stark nach Campher riechende Fl. Giebt mit ammoniakalischer Silberlsg. keinen Silberspiegel, ist also kein Aldehyd. Um zu unterscheiden, ob

Keton- oder oxydartige Sauerstoffbindung vorliegt, ließen Vff. $Zn(C_2H_5)_2$ auf die Verb. einwirken, da nach GRANICHSTÄDTEN u. WERNER (S. 188) Zinkäthyl auf an 2 C gebundenen O nicht einwirkt. Es fand keine Einw. statt, und ebenso verlief der Vers., ein Oxim darzustellen, negativ. Die Verb. ist demnach ein Oxyd, und seine Konstitutionsformel wahrscheinlich $\underline{CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot [CH(CH_3)_2] \cdot O}$.

Untersuchung der Substanz Kp_{18}. 140°. Die Analysenzahlen stimmen auf die Formel $C_{18}H_{36}O_2$. Der Körper hat das doppelte Mol.-Gew. wie das niedriger siedende Oxyd u. kann durch Abspaltung von $2H_2O$ aus 2 Glykolmolekülen entstanden sein. Schwere, ölige, schwach gelbliche und fast geruchlose Fl. $Zn(C_2H_5)_2$ wirkt ebenfalls nicht ein. Durch 10-stündiges Erhitzen mit W. im geschlossenen Rohre auf 200° kann die Verb. nicht gespalten werden, dagegen wurde durch 16-stündiges Erhitzen mit konz. HBr im geschlossenen Rohre auf 150° ein Öl erhalten, aus dem beim Kochen mit W. und etwas K_2CO_3 das Glykol (F. 79°) zurückgebildet wird. Auch diese Verb. ist demnach ein Oxyd.

Untersuchung der Substanz Kp. 175°. Aus den Analysenzahlen berechnet sich die Formel $C_8H_{12}O$. Mit dieser Formel stehen die nach verschiedenen Methoden gefundenen Zahlen für das Mol.-Gew., die zwischen 150 und 160 schwanken, nicht im Einklang. Die Substanz giebt mit Essigsäureanhydrid kein Acetylderivat. $Zn(C_2H_5)_2$ wirkt nicht ein, der O ist demnach auch in Oxydbindung vorhanden. Vff. nehmen an, daſs die Substanz trotz des konstanten Kp. nicht rein war, da es nicht gelang, den Widerspruch zwischen Analyse und Molekulargewichtsbestimmungen aufzuklären. (Monatshefte f. Chemie **22**. 398—414. 28/6. [25/4.*] Lab. von Hofrat LIEBEN. Univ. Wien.) ALEXANDER.

Hugo Koch und **Theodor Zerner**, *Über die Kondensation von Propion- und Formaldehyd.* Durch Kondensation von 1 Mol. Propion- mit 3 Mol. Formaldehyd mit Hilfe von Ätzkalk ist bereits von HOSÄUS (LIEBIG's Ann. **276**. 76) *Pentaglycerin* erhalten worden. Um zu ermitteln, ob Propionaldehyd auch mit einem Mol. CH_2O ein Kondensationsprod. liefern kann, haben Vff. den Reaktionsverlauf bei der Kondensation der beiden Aldehyde mittels anderer kondensierender Agenzien und unter Anwendung verschiedener Verhältnisse von neuem untersucht.

Aldol durch Kondensation von 1 Mol. Propion- und 2 Mol. CH_2O mit K_2CO_3. 55 g 38%ige Formalinlsg. wurden mit 30 g wasserfreiem K_2CO_3 u. allmählich mit 20 g Propionaldehyd versetzt u. das Gemisch 3—4 Tage lang geschüttelt. Durch Ausäthern wurde ein schwach gelbliches, fast geruchloses Öl erhalten, das auch in vacuo nicht unzersetzt destilliert und durch mehrwöchentliches Stehen über H_2SO_4 nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Es ist l. in 10 Teilen W., ll. in A., wl. in Ä. und giebt einen Silberspiegel. Die Analysenzahlen entsprechen annähernd der Formel $CH_3 \cdot C(CH_2OH)_2 \cdot CHO$. Durch Reduktion dieses Aldols mittels amalgamierten Aluminiumbleches wurde das von HOSÄUS (l. c.) beschriebene *Pentaglycerin* (F. 199°) erhalten, wodurch die obige Strukturformel bewiesen ist. Durch Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat u. entwässertem Na_2CO_3 auf die wss. Lsg. des Rohaldols wurde ein Öl erhalten, das sich ebenfalls weder destillieren, noch zum Krystallisieren bringen lieſs. Der gefundene N-Gehalt dieses Öles blieb weit hinter dem des erwarteten Oxims zurück. Um die Ggw. eines Oxims in dem Öle nachzuweisen, wurde versucht, das etwa vorhandene Oxim in ein Nitril überzuführen. Es konnte eine schwach bräunliche, angenehm riechende Fl. (Kp_{14}. 145—147°) isoliert werden, deren N-Gehalt der *Diacetylverbindung* des zu erwartenden *Nitrils*, $CH_3 \cdot C(CH_2OCOCH_3)_2 \cdot CN$, entspricht. — Das *Diacetat des Aldols*, $CH_3 \cdot C(CH_2OCOCH_3)_2 \cdot CHO$, wurde erhalten durch halbstündiges Kochen von 20 g Aldol, 70 g Anhydrid und ein Tropfen konz. H_2SO_4. Farblose Fl., die beim Kochen mit Ag_2O und W.

Silberspiegel giebt. Kp_{18}. 170—174°. Das *Oxim*, $CH_3 \cdot C(CH_2OCOCH_3)_2 \cdot CH{=}NOH$, liefert bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid das obige Nitril. — Bei der Verseifung des Nitrils mit rauchender HCl wurde neben Essigsäure die Säure $CH_3 \cdot C(CH_2OH) \cdot COOH$ erhalten, für welche Vff. die Namen *Methyldimethylolessigsäure* oder *Oxypivalinsäure* (vergl. Wessely, Monatshefte f. Chemie **21**. 99) vorschlagen. Faserige Krystalle, wl. in Ä., F. 163—164°. — Nach Franke (Monatshefte f. Chemie **21**. 1122; C. **1901**. I. 502) reagieren alle Aldehyde, die am α-C keinen Wasserstoff erhalten, bei der Einw. von alkoh. KOH analog den aromatischen Aldehyden. Dem entsprechend giebt auch das Aldol $CH_3 \cdot C(CH_2OH)_2 \cdot CHO$ bei längerem gelinden Erwärmen mit der berechneten Menge 6%iger alkoh. KOH Pentaglycerin neben Methyldimethylolessigsäure, $2CH_3 \cdot C(CH_2OH)_2 \cdot CHO + KOH = CH_3 \cdot C(CH_2OH)_3 + CH_3 \cdot C(CH_2OH)_2 \cdot COOH$.

Bei der Kondensation von 1 Mol. Propion- und 2 Mol. Formaldehyd mit alkoh. KOH wurde eine farblose, dicke Fl., Kp_{15}. 135—137°, erhalten, die auf die Formel $C_7H_{16}O_3$ stimmende Analysenzahlen gab. Durch Einw. von Essigsäureanhydrid wurde diese Fl. in ein dickes Öl, Kp_{14}. 136°, übergeführt. Die Analyse gab der Formel $C_{13}H_{22}O_6$ entsprechende Zahlen. Diese Verb. ist demnach ein Triacetylderivat der Verb. $C_7H_{16}O_3$, u. letztere muſs deshalb ein Glycerin sein. Daraus folgt, daſs durch Kondensation von 2 Mol. Propionaldehyd und 1 Mol. CH_2O zunächst der Aldol $CH_3 \cdot CH : (CHOHCH_2CH_3)(CH_2OH)(CHO)$ entstanden ist, der durch Formalin und KOH zum *Pentan-3-ol-2-dimethylol*, $CH_3 \cdot C(CH_2OH)_2 \cdot CHOHCH_2CH_3$, reduziert worden ist. Neben dieser Verb. entsteht Ameisensäure, so daſs die Rk. wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$3CH_3CH_2CHO + 5CH_2O + 2KOH =$$
$$CH_3C(CH_2OH)_3 + CH_3C(CH_2OH)_2CHOHCH_2CH_3 + 2HCOOK$$

verläuft. Der Aldol, $CH_3CH(CH_2OH) \cdot CHO$, bezw. α-Methylakroleïn, $CH_2C({=}CH_2)CHO$, das durch Abspaltung von W. leicht aus demselben entstehen müsste, sowie der Glykol, $CH_3 \cdot CH(CH_2OH)_2$, konnten nicht erhalten werden. (Monatshefte f. Chemie **22**. 443—58. 28/6. [7/5.*] Lab. von Hofrat Lieben.) Alexander.

C. Marie, *Wirkung der unterphosphorigen Säure auf Aceton.* Eine sd. Lsg. von 250 g unterphosphoriger S. in 400 g Aceton erhöhte ihren Kp. im Laufe von 70 Stdn. von 62 auf 69°, bräunte sich und wurde zähflüssig. Beim Erkalten schieden sich Krystalle ab, die abfiltriert u. mit etwas k. Aceton gewaschen wurden. Das Filtrat samt Waschaceton wurde von neuem einige Tage lang gekocht und lieferte dann eine zweite Krystallisation. Beide Krystallfraktionen besaſsen, aus A. umkrystallisiert, den F. 180—181° unter Zers. und die Zus. $C_6H_{15}O_4P = H_3PO_2 \cdot 2C_3H_6O$; es lag in ihnen eine einbasische *Säure* vor, die Lackmus stark rötete und Carbonate unter B. gut krystallisierender (anscheinend monokliner) Salze leicht zers. — Die Mutterlauge dieser Krystalle wurde vom überschüssigen Aceton befreit, mit W. verd., durch Bleicarbonat neutralisiert, die neutrale Lsg. von einem unl. Bleisalz durch Filtration getrennt, auf dem Wasserbade eingedampft und der trockene Rückstand unter Zusatz von einigen ccm W. mit 95%ig. A. wieder aufgenommen. Beim Erkalten der alkoh. Lsg. schieden sich harte Krystallkrusten ab, deren wss. Lsg. durch H_2S entbleit und bei Luftabschluſs, zum Schluſs im Vakuum, zur Trockene gedampft wurde. Erhalten wurde eine in W. und A. sll., äuſserst hygroskopische Krystallm. vom F. 40—41° und der Zus. $C_3H_9O_3P = H_3PO_2 \cdot C_3H_6O$, in der gleichfalls eine starke einbasische *Säure* vorlag, deren Salze indessen aus wss. Lsg. anscheinend nicht krystallisierbar sind. — Das vorher erwähnte unl. Bleisalz lieferte nach dem Zers. mittels H_2S, Eindampfen des Filtrats und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Eg. Krystalle vom F. 169—170° u. der Zus. $C_3H_9O_4P = H_3PO_3 \cdot$

C_8H_8O, in denen eine zweibasische *Säure* vorlag. Die Arbeit wird fortgesetzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 219—21. [22/7.*].) Düsterbehn.

Hans Meyer, *Über eine allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von Chloriden der organischen Säuren.* In einer früheren Abhandlung (Monatshefte f. Chemie **22**. 109; C. **1901**. I. 1052) hat Vf. gezeigt, dafs sich die Chloride der Pyridincarbonss. leicht durch Einw. von Thionylchlorid darstellen lassen. In der vorliegenden Arbeit weist Vf. auf die allgemeine Verwendbarkeit des $SOCl_2$ als Chlorierungsmittel hin. Dieses Reagens verdient in vielen Fällen schon deshalb den Vorzug vor PCl_5, weil es aufser den Säurechloriden nur gasförmige Reaktionsprodd. liefert. Weitere Vorzüge des $SOCl_2$ sind seine grofse Reaktionsfähigkeit, die es ermöglicht, alle Operationen in offenen Gefäfsen unterhalb 80° vorzunehmen, sein grofses Lösungsvermögen für organ. Substanzen, seine Fähigkeit, W. zu zersetzen, die das Trocknen der zu verarbeitenden SS. unnötig macht. Es bildet keine Chlorsubstitutionsprodd. am C und kann in vielen Fällen zu Konstitutionsbestimmungen verwandt werden.

Die Ausführung der Chlorierung geschieht im allgemeinen in der l. c. beschriebenen Weise. Soll das überschüssige $SOCl_2$ zurückgewonnen werden, so verwendet Vf. zwei 100 ccm-Kölbchen, die durch ein eingeschliffenes, gebogenes Glasrohr (3 dcm Schenkellänge) mit einander verbunden sind. Die anzuwendende Menge $SOCl_2$ beträgt 5—10 Tle. auf 1 Tl. S. Die organ. Säurechloride sind fast ausnahmslos in k. $SOCl_2$ ll.; scheidet sich nach dem Erkalten etwas aus, so ist das ein Zeichen für einen andersartigen Reaktionsverlauf.

Vf. hat die Einw. von $SOCl_2$ auf die folgenden 52 SS. untersucht. Die erhaltenen Chloride wurden in den Methyläther u. das Amid der S. übergeführt. Wo nur der Name der S. angegeben ist, verläuft die Rk. normal, und Ä. und Amid sind schon auf anderem Wege dargestellt und beschrieben worden.

I. Gesättigte SS. der Fettreihe. 1. n. Capronsäure. — 2. Bromessigsäure. — 3. Arachinsäure.

II. Ungesättigte Fettsäuren. 4. Undecylsäure. — 5. Brassidinsäure. *Brassidinsäurechlorid.* Farblose Krystalle, F. 14°, giebt beim Kochen mit viel CH_3OH *Brassidinsäuremethyläther*, $C_{21}H_{41}COOCH_3$. Grofse, glänzende Krystallblättchen, F. 34—35°. Auch durch Einw. von PCl_5 auf Brassidinsäure wird Brassidinsäurechlorid gebildet, aber kein Anhydrid, wie Reimer u. Will (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 3320) angeben.

III. Gesättigte, zweibasische Säuren. 6. Oxalsäure. $SOCl_2$ wirkt nur wasserentziehend. — 7. Bernsteinsäure. Es entsteht das Anhydrid (F. 119°). — 8. Camphersäure. Liefert ebenfalls das Anhydrid. — 9. Korksäure. — 10. *Sebacinsäure. Dimethylester* bildet lange, dicke Krystallplatten, F. 36°.

IV. Ungesättigte Dicarbonsäuren. 11. Maleïnsäure giebt das Anhydrid. — 12. Fumarsäure. $SOCl_2$ wirkt nur schwierig, aber in normaler Weise ein. — 13. Citrakonsäure. Es entsteht ein farbloser Sirup, der durch Überführen in Mesakonanilsäure (Anschütz und Reuter, Liebig's Ann. **254**. 135) als Citrakonsäureanhydrid identifiziert wurde. — 14. Itakonsäure. Giebt ebenfalls das Anhydrid. — 15. Mesakonsäure. Der Dimethylester wird leicht chlorfrei erhalten, Kp. 200—201° (vergl. dagegen Perkin, Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 2542).

Substituierte Bernsteinsäuren. 16. Monobrombernsteinsäure. *Monobrombernsteinsäurechlorid*, $COCl\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot COCl$. Sirupöse Fl., die auch bei —18° nicht fest wird. Reizt die Schleimhäute stark. Giebt mit CH_3OH in heftiger Rk. den Brombernsteinsäuredimethylester, der schon durch Sodalsg. bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Minuten quantitativ in Fumarsäureester und NaBr gespalten wird. — 17. Dibrombernsteinsäure löst sich sehr schwer in $SOCl_2$ und scheint dabei weitgehende Veränderung zu erleiden. — 18. Äpfelsäure. Es entsteht der Schweflig-

säureester des Äpfelsäurechlorids, der mit A. und W. unter SO_2-Entw. freien Äpfelsäureester liefert.

Säuren der Benzolreihe. I. Aromatische Monocarbonsäuren. 19. *p-Toluylsäure*. Das Amid hat F. 156°, die Litteraturangaben schwanken von 151 bis 159°. — 20. o-Nitrobenzoësäure. — 21. m-Nitrobenzoësäure. — 22. p-Nitrobenzoësäure. Im Gegensatz zu den Isomeren wirkt $SOCl_2$ auf die p-Verb. nur sehr langsam ein. Die Rk. verläuft aber normal. — 23. o-Chlorbenzoësäure. — 24. m-Brombenzoësäure. — 25. p-Brombenzoësäure ist die erste der vom Vf. untersuchten Verbb., auf die $SOCl_2$ nicht einwirkt. — 26. Phenylessigsäure. — 27. *Zimmtsäure*. Das Chlorid (F. 36°) ist entgegen früheren Angaben fast unzers. destillierbar, Kp. 251—253°. — 28. Annissäure. Das Chlorid hat F. 24° (22° SCHOONJANS). — 29. Veratrumsäure. *Veratrumsäurechlorid*, $C_6H_3(OCH_3)_2COCl$. Farblose, große Krystalle, F. 70°, Kp. 275° (fast ohne Zers.), ll. in indifferenten Lösungsmitteln. Wird von W. auch in der Wärme nur langsam angegriffen. Durch verd. konz. NH_3 wird das Chlorid erst in der Wärme in das *Veratrumsäureamid*, $C_6H_3(OCH_3)_2CONH_2$, übergeführt. Farblose Krystalle, F. 164°, ll. in h. W. Wird auch durch alkoh. KOH nur schwer verseift. Der aus dem Chlorid darstellbare Methylester ist schon beschrieben.

II. Oxybenzoësäuren. Die *Oxybenzoësäurechloride* konnten nach den bisher üblichen Methoden nur in einigen Ausnahmefällen dargestellt werden. — 30. *Salicylsäure*. Giebt erst nach längerem Sieden eine auch in der Kälte klare Fl. Nach dem Verdampfen des $SOCl_2$ im Vakuum bleibt ein öliger Rückstand, der mit konz. NH_3 Salicylsäureamid, mit A. den Ester liefert. Das Öl geht schon bei mäßigem Erhitzen unter lebhafter Gasentw. in ein Gemisch von Salicylsäureanhydriden über. Dasselbe ist wahrscheinlich der Schwefligsäureester des Salicylsäurechlorids. Es gelang nicht, das Chlorid selbst zu isolieren. — 31. m-Oxybenzoësäure. Das sirupöse Reaktionsprodukt giebt mit CH_3OH *m-Oxybenzoësäuremethylester*. Öltröpfchen (aus CH_3OH), die beim Impfen mit dem Rohprod. erstarren, F. 57°. — 32. p-Oxybenzoësäure. $SOCl_2$ wirkt nicht ein. — 33. Protokatechusäure. Reagiert leicht in gewöhnlicher Weise mit $SOCl_2$. — 34. α-Resorcylsäure, $C_6H_3(OH)_2^{1,3}COOH^5$, giebt sirupöses Chlorid. *α-Resorcylsäuremethylester*, farblose Krystalldrusen (aus Chlf.), F. 60°, wl. in sd. W. — 35. β-Resorcylsäure, $C_6H_3(OH)_2^{1,3}COOH^4$, reagiert mit $SOCl_2$ nicht. — 36. Gallussäure. — 37. Pyrogallocarbonsäure, $(OH)_3^{1,2,3}COOH^4$. — 38. Phloroglucincarbonsäure, $(OH)_3^{1,3,5}COOH^4$, reagiert nicht. — 39. Paracumarsäure, $(OH)^1CH{:}CH(COOH)^4$. Das gut kryst. Chlorid geht im Exsikkator in einen hochschmelzenden, unl. Körper über. *Paracumarsäuremethylester*, schwach gelbe Nädelchen (aus CH_3OH), F. 126°, ll. in organ. Lösungsmitteln, unl. in W. — 40. α-Kresotinsäure, $OH^1COOH^2CH_3^4$. — 41. β-Kresotinsäure, $CH_3^1OH^3COOH^2$. — 42. Brom-β-kresotinsäure und 43. Nitro-β-kresotinsäure geben Chloride, deren Derivate von anderer Seite untersucht werden.

Bei der Chlorierung der aromatischen Säuren ergeben sich folgende Gesetzmäßigkeiten: 1. Die o- u. m-Oxysäuren, sowohl die Mono-, als auch die Polyoxysäuren, geben ausnahmslos Chloride. — 2. Von den p-Oxysäuren reagieren nur die in Orthostellung zur OH-Gruppe substituierten SS. Da auch p-Brom- u. p-Nitrobenzoësäure sich nur schwer chlorieren lassen, scheinen negative Gruppen in Stellung 4 einen besonderen Einfluß auf den Reaktionsverlauf auszuüben. Positive Substituenten in p-Stellung beeinflussen die Rk. nicht. Diese Regel bestätigt sich auch bei der 44. Terephtalsäure, die sich auch nach tagelangem Kochen nicht in $SOCl_2$ löst, während 45. Isophtalsäure und 46. o-Phtalsäure normal reagieren.

Um weitere Belege für Regel 2. zu erhalten, stellte Vf. Monobrom-p-oxybenzoësäure (F. 158°) (DRP. 60637) u. Dibrom-p-oxybenzoësäure (F. 266°) durch Bromieren von p-Oxybenzoësäure dar. Beide SS. (47. und 48.) reagieren leicht mit $SOCl_2$. —

49. Vanillinsäure. Das Einwirkungsprodukt giebt mit CH_3OH keine nennenswerten Mengen Ester.

Bei den Pyridincarbonsäuren wirkt ein negativer Substituent nicht hindernd ein. — 50. α'-Oxynikotinsäure giebt ein dickflüssiges Chlorid. — *α-Oxynikotinsäuremethylester*, farblose Täfelchen (aus Aceton), F. 164°. — Das außergewöhnliche Verhalten der p-Oxysäuren kann durch die Gruppen —C(OH)=CH·CH=CH bedingt sein, da auch die die gleiche Gruppe enthaltende 51. o-Cumarsäure kein Chlorid liefert. — Ein besonderes Verhalten zeigt noch die 52. *Mandelsäure*, die bei der Einw. von $SOCl_2$ Benzaldehyd liefert. Wahrscheinlich wird zunächst ein Schwefligsäureester des Chlorids gebildet, der $SOCl_2$ und CO abspaltet:

$$C_6H_5CH(OSOCl)\cdot COCl = C_6H_5CHO + SOCl_2 + CO.$$

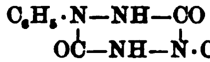
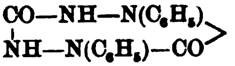
(Monatshefte f. Chemie **22**. 415—42. 28/6. [25/4.*] Chem. Lab. d. deutschen Univ. Prag.)
ALEXANDER.

R. Wolffenstein u. **G. Bumcke**, *Über Cellulose.* Veranlaßt durch die Arbeit von TOLLENS (S. 39) über Hydrocellulose, Oxycellulose u. Hydralcellulose legen die Vff. ihre Ansichten über die Konstitution genannter Verbb. nochmals dar. Die *Hydralcellulose*, welche sie durch Einw. von $3^0/_0$ig. H_2O_2 auf Cellulose erhielten (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2493; C. **99**. II. 752), fassen sie nicht, wie TOLLENS, als ein Oxydationsprod., sondern als ein Hydrationsprod. der Cellulose auf, das reduzierende Gruppen, jedoch keine Carboxyle enthält. — Die bisher bekannt gewordenen *Oxycellulosen* sind nach TOLLENS ätherartige Verbb. der eigentlichen Oxycellulose mit Cellulose, nach den Vff. jedoch Oxydationsprodukte bereits hydrolysierter Cellulose. — Für die Einteilung der Cellulose u. ihrer Abkömmlinge schlagen die Vff. folgendes Schema vor:

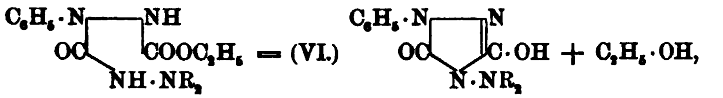
A. Cellulosen.
B. Hydratisierte Cellulosen (Hydrocellulosen):
  a. reduzierend (Hydralcellulose),
  b. reduzierend und mit Carboxylgruppen,
  c. mit Carboxylgruppen (Acidcellulose) und nicht reduzierend,
  d. nicht reduzierend und ohne Carboxylgruppen (Laktonbildung).

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2415—17. 20/7. [10/7.] Organ. Lab. der Techn. Hochschule. Berlin.)
STELZNER.

M. Busch, *Die Konstitution der Urazine.* Wie der Vf. vor kurzem (Festschrift zum 80. Geburtstag des Prinzregenten LUITPOLD, Erlangen 1901; C. **1901**. I. 933) nachgewiesen hat, lösen sich die Schwierigkeiten, welche sich aus den verschiedenen Bildungsweisen dieser Verb. für die Formulierung des PINNER'schen „*Diphenylurazins*“ ergeben, wenn man letzteres nicht wie bisher als Tetrazinderivat (I., II.

I. II.  III. 

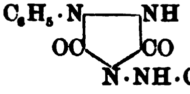
oder III.), sondern als 1-Phenyl-4-anilidourazol (IV. oder V.) auffaßt. — Die l. c. beschriebenen Dialkylaminourazole (VI.), welche aus 5-Dialkylcarbazidcarbonsäureestern hervorgehen:



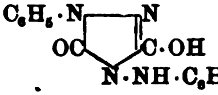
sind ihrer Konstitution nach eindeutig bestimmt; das Gleiche gilt für das 1-Phenyl-4-methylphenylaminourazol (VII.) aus dem 1-Phenyl-5-methylphenylcarbazidcarbonsäureester. Da nun die Verb. VII. von HJ in das „Diphenylurazin“ übergeführt

wird, so ist für letzteres die Triazolformel sicher bewiesen. — Auf dem gleichen Wege ist l. c. das 1-Phenyl-4-diäthylaminourazol in das 1-Phenyl-4-aminourazol, das frühere „*Phenylurazin*“, umgewandelt worden, welches mit N_2O_3 das 1-Phenylurazol liefert. — Die Aminourazole, sowie deren *O*-Alkyläther haben keine basischen Eigen-

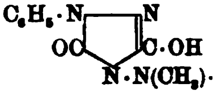
IV.



V.



VII.



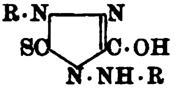
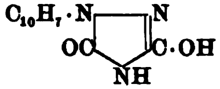
schaften; sie sind rationell als *3-Oxy-4-amino-5-triazolone* zu bezeichnen, während der Name „*Urazine*“ den Derivaten des hypothet. Diharnstoffs, $CO<^{NH-NH}_{NH-NH}>CO$, zu geben wäre. Ein Phenyldibenzyldiketotetrazin dieser Art wurde (in mangelhafter Ausbeute) durch Einw. von alkoh. Kali auf den Phenyldibenzylcarbazidcarbonsäureester, $C_6H_5 \cdot N(NH \cdot CO_2C_2H_5) \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, aus welchem kein Triazolabkömmling entstehen kann, erhalten.

Phenylcarbazinsäureäthylester-*α*-carbonylchlorid, $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot Cl) \cdot NH \cdot COOC_2H_5$ (Busch, Heinrichs, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 460; C. **1900**. I. 672) reagiert mit asymm. Methylphenylhydrazin in A. unter B. von *2-Phenyl-5-methylphenylcarbazid-1-carbonsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot N[CO \cdot NH \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5] \cdot NH \cdot COOC_2H_5$; Nädelchen aus A., F. 164—165°; swl. in Ä.; zwl. in sd. Bzl.; ll. in A., Chlf.; unl. in Lg. — Als Nebenprod. bildet sich, infolge des Gehaltes des käuflichen Methylphenylhydrazins an Monomethylanilin, *2-Phenyl-4-methylphenylsemicarbazidcarbonsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot N[CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5] \cdot NH \cdot COOC_2H_5$; glasglänzende, flache Spieße aus A.; wasserklare Prismen aus Bzl.-Lg., F. 117°; sll. in w. A., Bzl.; schwerer l. in Ä.; wl. in Lg. — Während dieser Ester selbst gegen sd. alkoh. Kali beständig ist, wird der erstere von verd. Alkali schon bei 70—80° in *1-Phenyl-4-methylphenylaminourazol* (VII.) übergeführt; glänzende Blättchen aus A., F. 167—168°; ll. in w. A., Eg., Chlf., Alkalien (auch Soda und Ammoniak); wl. in Ä. — Giebt bei einstündigem Kochen mit Jodmethyl in alkoh.-alkal. Lsg. unter Quecksilberverschluß den zugehörigen Methyläther, das *1-Phenyl-3-methoxy-4-methylphenylamino-5-triazolon*, $(C_6H_5)(CH_3O)C_2ON_3 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$; zu Büscheln vereinigte Nädelchen aus verd. A., F. 103°; ll. in A., Bzl.; schwerer l. in Ä.; indifferent gegen SS. u. Alkalien. — Durch Destillieren mit HJ entsteht aus Verb. VII. das *1-Phenyl-4-anilidourazol* („*Diphenylurazin*“; V.); auf gleichem Wege wurde aus dem 1-Phenyl-4-diäthylaminobenzol, neben Produkten tiefergreifender Zers., das *1-Phenyl-4-aminourazol* („*Phenylurazin*“) gewonnen; flache Nadeln aus W., F. 244°. — Das *1-Phenyl-3-methoxy-4-anilido-5-triazolon*, $(C_6H_5)(CH_3O)C_2ON_3 \cdot NH \cdot C_6H_5$, krystallisiert nicht, wie früher angegeben wurde, aus A. in Nadeln, sondern in glasglänzenden Blättern; silberglänzende Blättchen aus Bzl., F. 156°. — Aus symm. Dibenzylhydrazin (Curtius, J. pr. Chem. [2] **62**. 92; C. **1900**. II. 670) u. Phenylhydrazindicarbonsäureesterchlorid in Ä. bildet sich, unter Abscheidung von salzsaurem Dibenzylhydrazin, der *2-Phenyl-4,5-dibenzylcarbazid-1-carbonsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot N(NH \cdot COOC_2H_5) \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$; lichtbrechende, wasserklare, schief abgeschnittene, vierseitige Säulen aus verd. A.-Ä., F. 105°; wird von sd. Natronlauge nicht angegriffen, liefert aber bei dreistündigem Kochen mit alkohol. Kali, neben Zersetzungsprodukten (Dibenzylhydrazin), *1-Phenyl-4,5-dibenzylurazin*, $CO<^{N(C_6H_5)\text{———————}NH}_{N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)}>CO$, welches sich, neben öligen Substanzen, auch beim Erhitzen des Esters auf 250° bildet; glänzende Blättchen aus A., F. 180°; sll. in A., Chlf., Aceton, sd. Bzl.; sll. in Eg.; wl. in Ä.; besitzt keine basischen u. nur schwach saure Eigenschaften. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2311—20. 20/7. [9/7.] Chem. Inst. d. Univ. Erlangen.) Stelzner.

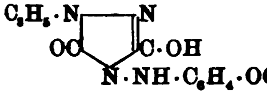
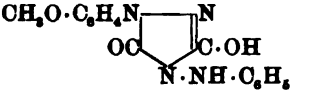
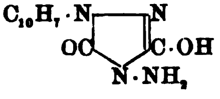
M. Busch u. Alfred Grohmann, *Synthesen in der Urazolreihe.* In Anlehnung an die Verss. von BUSCH und HEINRICHS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 458; C. **1900**. I. 672) wurde eine Reihe isomerer Carbazide der Typen I. und II. dargestellt; dafs die aus denselben durch Abspaltung von A. hervorgehenden Verbb. von einander verschieden sind, steht im Einklang mit der neuen Triazolformel IV. der „Urazine". — Mit Hilfe des Thiophosgens werden zahlreiche Thiocarbazide (III.) bereitet u. zu

I. $R\cdot N\cdot NH\cdot COOC_2H_5$ / $CO\cdot NH\cdot NH\cdot R'$ II. $R'\cdot N\cdot NH\cdot COOC_2H_5$ / $CO\cdot NH\cdot NHR$ III. $R\cdot N\cdot NH\cdot COOC_2H_5$ / $CS\cdot NH\cdot NR_2'$

Thiourazolen (V.) kondensiert. — Ferner gelang es, die beiden Naphtylurazole (VI.), welche weder nach dem Verf. von PINNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1222), noch

IV. V.  VI. 

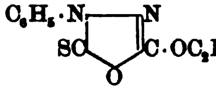
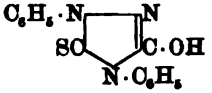
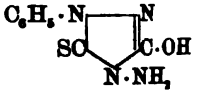
nach dem von THIELE (LIEBIG's Ann. **309**. 192) zugänglich sind, aus den 4-Aminoderivaten durch salpetrige S. zu erhalten. — *2-Phenyl-5-p-anisylcarbazid-1-carbonsäureäthylester*, $C_6H_5\cdot N(NH\cdot COOC_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OCH_3$, aus Phenylcarbazinsäureäthylester-α-carbonylchlorid und p-Anisylhydrazin in konz. alkoh. Lsg.; Nädelchen aus A.; F. 161—162°; ll. in h. A.; fast unl. in Ä., Bzl.; wird von w. verd. Natronlauge in *1-Phenyl-4-anisidourazol* (VII.) übergeführt; Nädelchen aus A.; F. 205,5°; unl. in Ä., Bzl. — *Anisylcarbazinsäureäthylester*, $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH\cdot COOC_2H_5$, aus p-Anisylhydrazin und Chlorkohlensäureäthylester in Ä. bei Ggw. von Pyridin; gelbliche Nädelchen aus wenig Bzl. + Lg.; F. 84°. — Lieferte mit Phosgen in Bzl.-Toluollsg. den *p-Anisylhydrazin-α-carbonylchlorid-β-carbonsäureäthylester*, $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot N(COCl)\cdot NH\cdot COOC_2H_5$; konzentrisch gruppierte Nädelchen aus Gasolin; F. 124°. — Reagiert mit Phenylhydrazin in A. unter B. von *2-Anisyl-5-phenylcarbazid-1-carbonsäureäthylester*, $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot COOC_2H_5$; rundliche Aggregate feiner Nädelchen aus verd. A.; F. 184°; zwl. in A.; swl. in Ä., Bzl. — Geht durch Lösen in verd. Alkali in *1-Anisyl-4-anilinourazol* (VIII.) über; seidenglänzende Nädelchen aus A.; F. 242°. — *α-Naphtylcarbazinsäureäthylester*, $C_{10}H_7\cdot NH\cdot NH\cdot COOC_2H_5$, aus α-Naphtylhydrazin und Chlorkohlensäureäthylester in Bzl. bei Ggw. von Pyridin; Blättchen; F. 107—108°. — Der mit Phosgen entstehende *α-Naphtylhydrazin-α-carbonylchlorid-β-carbonsäureäthylester*, $C_{10}H_7\cdot N(CO\cdot Cl)\cdot NH\cdot COOC_2H_5$, ist nur schwer krystallisiert (Krystallaggregate, die unscharf gegen 115° schm.) zu erhalten; er wurde direkt mit Hydrazinhydrat umgesetzt und das Prod. durch Natronlauge in *1-α-Naphtyl-4-aminourazol* (IX.) übergeführt. Derbe Blätter

VII.  VIII.  IX. 

aus W.; F. 201°; ll. in Eg.; zll. in h. W., A.; fast unl. in Ä., Bzl.; ll. in Ätzalkalien, Soda und Ammoniak. — Zur Entfernung der NH_2-Gruppe wurde die Substanz in der erforderlichen Menge Natronlauge gel., überschüssiges Nitrit hinzugefügt und dann unter Kühlung langsam Salzsäure zutropfen gelassen; das entstandene *α-Naphtylurazol* (VI.) schied sich aus W. in Büscheln glänzender Nädelchen ab; F. 233 bis 234°; ll. in sd. A., Eg.; swl. in Ä., Bzl., Chlf. — *β-Naphtylcarbazinsäureäthylester*, $C_{13}H_{14}O_2N_2$. Verfilzte Nädelchen aus Bzl. + Lg.; F. 105,5°; ll. in Bzl., A., Ä. — *β-Naphtylhydrazin-α-carbonyl-β-carbonsäureäthylester*, $C_{14}H_{13}O_3N_2Cl$. Seidenglänzende Nadeln aus Lg.; F. 139°; ll. in Bzl., Ä.; zll. in A. — *1-β-Naphtyl-4-aminourazol*,

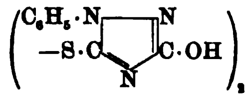
$C_{12}H_{10}O_2N_4$. Flache Nädelchen oder Blättchen aus viel Eg.; F. 265°; unl. in A., Bzl.; swl. in Ä. — *β-Naphtylurazol*, $C_{12}H_9O_2N_3$. Moosartig verzweigte Nadeln aus A.; F. 287°; swl. in sd. W., leichter l. in A., Eg.; fast unl. in Ä., Bzl., Chlf.; ll. in Ätzalkalien, Soda und Ammoniak.

Thiophosgen, $CSCl_2$, reagiert mit Phenylcarbazinsäureäthylester je nach den Versuchsbedingungen unter B. von *Phenylhydrazin-α-thiocarbonylchlorid-β-carbonsäureäthylester*, $C_6H_5\cdot N(CS\cdot Cl)\cdot NH\cdot COOC_2H_5$, oder von *1-Phenyl-3-äthoxy-4-thiobiazolon* (X.; vgl. Busch u. Stern, J. pr. Chem. [2] **60**. 239; C. **99**. II. 663). — Fügt man Thiophosgen zur Bzl.-Lsg. des Carbazinsäureesters und kocht ½ Stunde, so erhält man bei Anwendung von 1—2 g Ester die erstere Verb., bei Verarbeitung größerer Materialmengen jedoch fast ausschließlich das Thiobiazolon. Zur Gewinnung des Chlorids l. man deshalb besser überschüssiges Thiophosgen in Bzl. und läßt in die gelinde sd. Fl. eine Lsg. des Carbazinsäureesters in Lg. langsam eintropfen. Nach 1½—2 Stunden gießt man von einem orangegelben zähen Öl ab und läßt die Lsg. freiwillig verdunsten. Mit Anilin in A. oder Ä. reagiert das Chlorid leicht u. glatt unter B. von *2,4-Diphenylthiosemicarbazid-1-carbonsäureäthylester*, $C_6H_5\cdot N(CS\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot COOC_2H_5$; Nadeln aus verd. A.; F. 145°; ll. in A., Chlf.; schwerer l. in h. Bzl., Ä.; bei längerem Kochen mit A. erfolgt Abspaltung von Phenylsenföl. Aus der Lsg. in verd. Natronlauge fällt verd. Mineralsäure das *1,4-Diphenyl-5-thiourazol* (XI.); wasserklare Nädelchen aus A.; F. 214—215°; zll. in A., Ä., Bzl., Chlf., kl. in Lg., W. — Der aus Phenylhydrazin-α-thiocarbonyl-β-carbonsäureäthylester u. Hydrazinhydrat entstehende *2-Phenylthiocarbazid-1-carbonsäureäthylester*, $C_6H_5\cdot N(CS\cdot NH\cdot NH_2)\cdot NH\cdot COOC_2H_5$, ist schwer zu reinigen; er wurde deshalb ohne weiteres in *1-Phenyl-4-amino-5-thiourazol* (XII.) übergeführt. Verfilzte, haarfeine Nädelchen aus

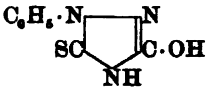
X.  XI.  XII. 

A.; derbere, glänzende Nädelchen aus W.; F. 191—192° unter stürmischer Zers.; zll. in sd. A.; fast unl. in Ä., Bzl.; ll. in Ätzalkalien, Soda und Ammoniak. — Liefert mit salpetriger S. das *1-Phenyl-3-urazol-5-disulfid* (XIII.); wl., mikrokrystallinisches Pulver aus Eg.; F. 220°. Die gelbe ammoniakalische Lsg. des letzteren entfärbt sich bald und giebt dann beim Ansäuern *1-Phenyl-5-thiourazol* (XIV. oder XV.) in glän-

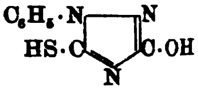
XIII.



XIV.



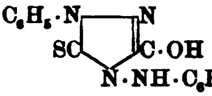
XV.



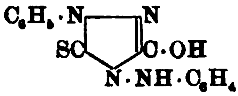
zenden Nädelchen oder Blättchen. Derbe, flache Nadeln oder langgestreckte Blätter aus W.; F. 229—230°; fast unl. in Ä., Bzl.; zll. in w. A., sd. W. — *2,5-Diphenylthiocarbazid-1-carbonsäureäthylester*, $C_6H_5\cdot N(CS\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot COOC_2H_5$, aus Phenylhydrazin-α-thiocarbonylchlorid-β-carbonsäureäthylester und Phenylhydrazin in Ä.; Blättchen; F. 138°; ll. in w. A., Chlf., Essigester; viel schwerer l. in Ä., Bzl. — Liefert mit Ätzkali *1-Phenyl-4-anilino-5-thiourazol* (XVI); wasserklare Kryställchen aus verd. A.; F. 184°; ll. in h. A.; wl. in Ä. Bzl.; unl. in W.; besitzt saure, aber keine basischen Eigenschaften. — *2-Phenyl-5-p-tolylthiocarbazidicarbonsäureäthylester*, $C_6H_5\cdot N(CS\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot NH\cdot COOC_2H_5$, aus Phenylhydrazin-α-thiocarbonylchlorid-β-carbonsäureäthylester und p-Tolylhydrazin; Büschel farbloser Nädelchen aus A.; F. 133°. — Wird von Natronlauge in *1-Phenyl-4-p-toluidothiourazol* (XVII.) übergeführt; wasserhelle Nadeln; F. 190°. — *p-Tolylhydrazin-α-thiocarbonylchlorid-β-carbonsäureäthylester*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CS\cdot Cl)\cdot NH\cdot COOC_2H_5$. Gelbliche Nadeln; F. 109

bis 110°. Liefert mit Phenylhydrazin *5-Phenyl-2-p-tolylthiocarbazid-1-carbonsäureäthylester*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CS \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot COOC_2H_5$; wasserhelle, derbe Kry-

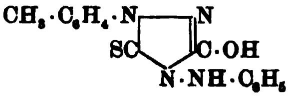
XVI.



XVII.



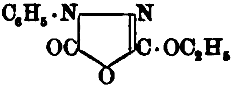
XVIII.



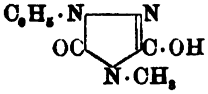
stalle aus A.; F. 125°; ll. in A.; wl. in Ä., Bzl. — Wird von Natronlauge zum *1-p-Tolyl-4-anilinothiourazol* (XVIII.) kondensiert; Nadeln; F. 219°; l. in h. A.; wl. in Ä., Bzl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2320—31. 20/7. [9/7.] Chem. Inst. d. Univ. Erlangen.) STELZNER.

M. Busch u. C. Heinrichs, *Über die 1,4-Dialkylurazole.* Während Hydrazin und Alkylhydrazine sich mit Carbazinsäureester-α-carbonylchloriden glatt zu Carbazidcarbonsäureestern umsetzen (vgl. das voraussstehende Ref.), spaltet Ammoniak aus diesen Chloriden Salzsäure heraus unter B. von Biazolonen; primäre Amine verhalten sich dagegen analog den Hydrazinen und erzeugen 2,4-Dialkylsemicarbazid-1-carbonsäureester, welche durch w. verd. Natronlauge leicht in 1,4-Dialkylurazole überführbar sind. — Bei der Einw. von Ammoniak oder Ammoniumcarbonat auf *Phenylhydrazindicarbonsäureesterchlorid*, $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot Cl) \cdot NH \cdot COOC_2H_5$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 460; C. **1900**. I. 672), bildete sich an Stelle des erwarteten Amids stets *1-Phenyl-3-äthoxybiazolon*, (I.; J. pr. Chem. [2] **60**. 239; C. **99**. II. 663). — *2-Phenyl-4-methylsemicarbazid-1-carbonsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot CH_3) \cdot NH \cdot COOC_2H_5$, entstand unter starker Wärmeentw., als eine 33%ig. wss. Methylaminlsg. zu einer konz. alkoh. Lsg. des Chlorids gefügt wurde; Nadeln aus Bzl.-Lg.; F. 131°; ll. in A., Bzl., Ä., h. W.; fast unl. in Lg., geht durch Erwärmen mit 5%ig. Natronlauge in *1-Phenyl-4-methylurazol* (II.) über; glänzende Nadeln aus Eg. oder A.; F. 224°; zll. in sd. Eg.; schwerer l. in A.; wl. in Bzl., h. W.; kl. in Ä.; unl. in Lg.; spielend l. in Ätzalkalien, Soda u. Ammoniak; konz. Natronlauge fällt das Na-Salz in glänzenden verfilzten Nädelchen; im Gegensatz zu den 1,4-Diarylurazolen (vgl.

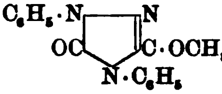
I.



II.

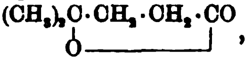


III.

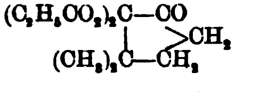


unten) nur schwer acetylierbar u. alkylierbar. — Die Acetylverb., $C_{11}H_{11}O_3N_3$, wurde durch einstündiges Kochen von 1 g Urazol mit 5 g Essigsäureanhydrid u. 1 g Na-Acetat erhalten; Nadeln aus A.; F. 129°. — *2-Phenyl-4-äthylsemicarbazid-1-carbonsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot COOC_2H_5$. Zu grofsen Krystallwarzen vereinigte Nädelchen aus Bzl.-Lg.; F. 113°; ll. in A.; wl. in Bzl., Ä., h. W.; fast unl. in Lg. — *1-Phenyl-4-äthylurazol*, $C_{10}H_{11}O_2N_3$. Glänzende Blätter aus A.; F. 174°. — *2-Phenyl-4-benzylsemicarbazid-1-carbonsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot COOC_2H_5$. In Warzen vereinigte Nädelchen aus Bzl.; F. 143—144°; ll. in A.; viel schwerer l. in Ä., Bzl.; fast unl. in W., Lg. — *1-Phenyl-4-benzylurazol*, $C_{15}H_{13}O_2N_3$. Wasserhelle, langgestreckte, schief abgeschnittene Täfelchen aus A.; F. 232°; fast unl. in W., zl. in sd. A., Eg. — Auf aromatische Amine wirkt das Phenylcarbazinsäureester-α-carbonylchlorid viel weniger energisch ein als auf aliphatische Basen; doch ist die Rk. durch kurzes Erwärmen von Chlorid und Amin in konz. alkoh. Lsg. zu Ende zu führen. — *2,4-Diphenylsemicarbazid-1-carbonsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot COOC_2H_5$, wurde aus Phenylcarbazinsäureester-α-carbonylchlorid und Anilin in A., sowie aus Phenylcarbazinsäureester und Phenylisocyanat in Bzl. erhalten. Wasserhelle Prismen mit $^1/_2 C_2H_5 \cdot OH$ aus A.; F

123°; die A.-freie Substanz schm. bei 131°. — Durch Erwärmen mit verd. Natronlauge entstand *1,4-Diphenylurazol*, $C_{14}H_{11}O_2N_3$; glänzende, schmale Blättchen aus A.; derbere Krystalle aus Eg.; F. 163°; ll. in w. A., Eg., Chlf.; zl. in Bzl.; wl. in Ä.; fast unl. in W., Lg.; starke, einbasische S. — Die Alkalisalze sind in konz. Ätzlaugen unl. — K-Salz. Verfilzte Nädelchen. — Na-Salz, $C_{14}H_{10}O_2N_3 \cdot Na + 4H_2O$. Grofse, glänzende Nadeln. — Ca-Salz. Zu rundlichen Aggregaten vereinigte mkr. Blättchen. — Acetylverb., $C_{16}H_{13}O_3N_3$. Seidenglänzende Nadeln aus A.; F. 166°; ll. in A., Eg.; unl. in Lg., W. — Durch $^1/_2$stündiges Erhitzen mit Jodmethyl in methylalkoh. Kali unter Druck ging das 1,4-Diphenylurazol in *1,4-Diphenyl-3-methoxytriazolon* (III.) über; wasserhelle spröde Nadeln aus verd. A.; F. 134°; ll. in A., Eg.; schwerer l. in Ä., Bzl.; besitzt weder saure, noch basische Eigenschaften. — *2-Phenyl-4-p-tolylsemicarbazid-1-carbonsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot COOC_2H_5$, aus Phenylcarbazinsäureester-α-carbonylchlorid u. p-Toluidin; Blättchen aus verd. A. — *1-Phenyl-4-p-tolylurazol*, $C_{15}H_{13}O_2N_3$. Verfilzte Nädelchen aus A.; derbe Nadeln aus Eg.; F. 189—190°; fast unl. in Ä., Bzl. — *p-Tolylcarbazinsäureäthylester*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot COOC_2H_5$, aus p-Tolylhydrazin u. Chlorkohlensäureester in Ggw. von Pyridin; derbe Nadeln aus Lg.; F. 89—90°; ll. — *p-Tolylcarbazinsäureäthylester-α-carbonylchlorid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot Cl) \cdot NH \cdot COOC_2H_5$, wurde durch Eintragen einer Bzl.-Lsg. von 10 g des eben beschriebenen Esters in 75 g einer 20°/$_0$ig. Lsg. von Phosgen in Toluol bereitet; Nädelchen aus Lg.; F. 94°. — Setzte sich mit Anilin zum *2-p-Tolyl-4-phenylsemicarbazid-1-carbonsäureäthylester*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot COOC_2H_5$, um; stark glänzende flache Nädelchen aus verd. A.; F. 96—97°; fast unl. in Lg., sonst ll. — Lieferte durch Behandeln mit Natronlauge *1-p-Tolyl-4-phenylurazol*, $C_{15}H_{13}O_2N_3$; glänzende Blätter aus A., die oberhalb 195° erweichen und bei 201° schm.; zl. in sd. A., Eg., sonst wl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2331—39. 20/7. [9/7.] Chem. Inst. d. Univ. Erlangen.) Stelzner.

W. A. Noyes, *Synthese von Derivaten des Dimethylcyklopentanons, der β-β-Dimethyladipinsäure und der α-β-β-Trimethyladipinsäure.* Vf. hat früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 54; Amer. Chem. J. **23**. 128; C. **1900**. I. 422. 724) die Synthese des 2,3,3-Trimethylcyklopentanons beschrieben u. giebt zunächst noch einige Details der Darst. des γ-Chlorisocapronsäureäthylesters, welcher sich zur Gewinnung des Trimethylcyklopentanons besser eignet, als die früher verwandte entsprechende Bromverb. Durch Einw. von PBr_3 auf Fuselöl vom Kp. 128—132° entsteht Isoamylbromid, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, welches beim Kochen mit KCN in verd. alkoh. Lsg. in das entsprechende Cyanid übergeht. Die durch Verseifen des Cyanids entstehende Isocapronsäure reinigt man durch Dest. und führt sie durch Oxydation mit $KMnO_4$ in Isocaprolakton, , über. Aus letzterem erhält man durch Einw. von HCl in alkoh. Lsg. den γ-Chlorisocapronsäureäthylester, $(CH_3)_2CCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$.

Das früher beschriebene *Dimethylcyancarboxäthylcyklopentanon* (Amer. Chem. J. **22**. 259; C. **99**. II. 772) zeigt beim Kochen mit verd. HCl eine sehr merkwürdige Zers., welche noch schneller beim Erhitzen auf 150—160° im verschlossenen Rohr vor sich geht. Hierbei werden Essigsäure, CO_2 und Isocaprolakton erhalten. Bei der Verseifung mit alkoh. KOH entsteht die letztere Verb. und Malonsäure. Ein ähnliches Verhalten zeigt *3,3-Dimethyl-2,2-dicarboxäthylcyklopentanon* (s. nebensteh. Formel), welches entsteht, wenn man zu einer Lsg. von 115 g Na in 130 ccm absoluten A. 85 g reinen Malonsäure- u. 89 g γ-Chlorisocapronsäureester fügt. Man erhitzt die Mischung auf dem Wasserbad 4 bis 6 Stunden, destilliert den A. unter vermindertem Druck ab, fügt zum Rückstand



W. und destilliert das sich abscheidende u. mit Na_2SO_4 getrocknete Öl unter 20 mm Druck. Hierbei geht bei 80° Brenzterebinsäureester, bei 90—100° Malonsäureester und bei 170—180° das Dimethyldicarboxäthylcyklopentanon über, farbloses Öl, Kp_{14}. 167—169°. Es wird durch warme alkoh. KOH-Lsg. unter B. von Malon- u. Hydroxyisocapronsäure aufgespalten. Bei vorsichtiger Verseifung in der Kälte entsteht in kleinen Mengen 3,3-Trimethylhexan-1,2',6-säure. Einmal wurden auch gröfsere Mengen *β-β*-Dimethyladipinsäure erhalten.

Tropft man eine Lsg. von 8,5 g Na in 140 ccm absol. A. in eine Mischung von 66 g Chlorisocapron- und 75 g Malonsäureäthylester, so entsteht der *3,3-Trimethylhexan-1,2',6-säuretriäthylester*, $C_{16}H_{28}O_6 = \begin{array}{l}(CH_3)_2C{-}CH(COOC_2H_5)_2 \\ \quad\;\; | \\ \;CH_2\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5\end{array}$, Kp_{16}. 150 bis 172°. Die aus diesem Ester erhaltene *3,3-Trimethylhexan-1,2',6-säure*, $C_9H_{14}O_6 = \begin{array}{l}(CH_3)_2C{-}CH\cdot(COOH)_2 \\ \quad\;\; | \\ \;CH_2\cdot CH_2\cdot COOH\end{array}$, krystallisiert aus W. in kompakten Krystallen vom F. 165 bis 175° unter Zers., wl. in W., swl. in Ä. Ca-Salz, $Ca_3(C_9H_{11}O_6)_2 + 5H_2O$, l. in k. W., swl. in h. W. Erhitzt man die S. auf 200°, so entsteht *β-β-Dimethyladipinsäure*, $C_8H_{14}O_4 = \begin{array}{l}(CH_3)_2\cdot C\cdot CH_2\cdot COOH \\ \quad\;\; | \\ \;CH_2\cdot CH_2\cdot COOH\end{array}$, Platten aus W., F. 102°, ll. in h. W. u. Ä., wl. in k. W., unl. in Lg. Ca-Salz, $Ca(C_8H_{12}O_4) + nH_2O$, Blättchen, wl. in W. Ag-Salz, unl. in W. Cu-Salz, grünes Pulver. Die von Tiemann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 860. 884; C. **98**. II. 98. 107) aus Jonon und von Baeyer aus Tetrahydroeucarvon (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2074; C. **98**. II. 925) erhaltene S. vom F. 87—88°, welche von beiden Vff. für *β-β*-Dimethyladipinsäure gehalten wird, mufs eine andere Struktur besitzen.

2,3,3-Trimethylhexan-1,2',6-säuretriäthylester, $(COOC_2H_5)_2\cdot C(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$ (Amer. Chem. J. **23**. 128; C. **1900**. I. 423), entsteht in guter Ausbeute aus der 3,3-Trimethylhexan-1,2',6-säure durch Einw. von Methyljodid und Na-Äthylat. Erhitzt man letztere S. auf 200°, so geht sie über in *α-β-β-Trimethyladipinsäure*, $C_9H_{16}O_4 = \begin{array}{l}(CH_3)_2\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH \\ \qquad\quad | \\ CH_3\cdot CH\cdot COOH\end{array}$, Blättchen aus W. oder Ä., F. 136°, wl. in W. und Ä., unl. in Lg. Sie scheint in zwei Formen, einer fumaroiden und einer maleïnoiden, zu existieren. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 392—402. 26/7. [25/4.] Terre Haute. Ind. Lose Polytechnic Institute.) Fahrenhorst.

C. Loring Jackson u. **G. E. Behr**, *Symmetrisches Trijodbenzol.* 1,2,4-Trijodbenzol (F. 77°) ist von Kekulé (Liebig's Ann. **137**. 164) durch Einw. von Jod u. Jodsäure auf Bzl. und von Hantzsch (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 684; C. **95**. I. 956) aus Dijoddiazobenzoljodid erhalten worden. Zwei isomere Verbb. (F. 85 und 182—184°) haben Istrati und Georgescu (Buletinul Soc. d. Sciinte d. Bucuresci **1**. 62) durch Erhitzen von Bzl. mit Jod und konz. H_2SO_4 dargestellt. Die genannten Autoren nehmen für die Verb. F. 85° die Konstitution 1,2,4, für die Verb. F. 182—184° die Konstitution 1,2,3 an. Erstere Annahme kann nicht zutreffen, da das 1,2,4-Trijodbenzol nach den übereinstimmenden Angaben von Kekulé u. Hantzsch F. 77° hat. Da das symmetrische 1,3,5-Trijodbenzol demnach noch unbekannt sein würde, haben Vff. nach der Methode von Michael und Norton (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 111) durch Einw. von Monochlorjod auf Anilin Trijodanilin dargestellt u. in dieser Verb. mit Hilfe der Diazork. die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzt. Das so erhaltene Trijodbenzol hat F. 181° und ist mit der von Istrati und Georgescu dargestellten Verb. F. 182—184° identisch, da es bei der Einw. von rauch. HNO_3 das auch von den genannten Autoren unter gleichen Bedingungen erhaltene Trijoddinitrobenzol (F. 210°) liefert. Die Konstitution 1,3,5 folgt nicht nur aus der Darstellungsweise

(unter analogen Bedingungen entstehen symm. Trichlor- u. Tribrombenzol), sondern auch daraus, daſs durch Einw. von Anilin auf Trijoddinitrobenzol symm. Trianilidodinitrobenzol (F. 181°) entsteht. Für das von ISTRATI und GEORGESCU dargestellte Trijodbenzol, F. 85°, bleibt nur die Konstitution 1,2,3, falls dasselbe nicht ein durch höher schmelzende Verbb. verunreinigtes 1,2,4-Trijodbenzol, F. 77°, ist, was leicht möglich ist, da es aus einem Gemenge zweier Trijod- und zweier Tetrajodbenzole isoliert worden ist.

Darstellung von Trijodanilin. Durch eine Lsg. von salzsaurem Anilin in viel W. wird schnell ein Luftstrom geleitet, der vorher eine mit etwas mehr als der berechneten Menge Monochlorjod beschickte, durch Eintauchen in warmes W. auf 60° erwärmte Flasche passiert hat. — *1,3,5-Trijodbenzol*, $C_6H_3J_3$. Trijodanilin wird in Bzl. + A. gel. und mit konz. H_2SO_4 und Natriumnitrit versetzt. Weiſse Prismen, F. 181°. L. in Bzl., CS_2, h. Chlf., unl. in W.· Konz. HCl, konz. HNO_3 u. starke NaOH wirken nicht ein, konz. H_2SO_4 bewirkt in der Hitze teilweise Zers. Durch rauch. HNO_3 wird *Trijoddinitrobenzol*, $C_6HJ_3(NO_2)_2$, gebildet. Lichtgelbe Krystalle, F. 210°. Letztere Verb. giebt beim Erwärmen mit ca. 6 Mol. Anilin *Trianilidodinitrobenzol* (F. 181°), das identisch ist mit dem von JACKSON u. PALMER (Amer. Chem. J. **11**. 455) aus Tribromdinitrobenzol dargestellten 1,3,5-Trianilido-2,4-dinitrobenzol. (Amer. Chem. J. **26**. 55—61. 19/7. 1901. [12/12. 1900.*] Chem. Lab. of Harvard College.) ALEXANDER.

C. Loring Jackson und **W. P. Cohoe**, *Derivate des m-Dibromdinitrobenzols.* Die Konstitution des von KÖRNER (Gaz. chim. ital. **1874**. 305) zuerst dargestellten m-Dibromdinitrobenzols (F. 117,4°) ist noch nicht sicher festgestellt. Vff. haben durch Nitrieren von m-Dibrombenzol diese Verb. dargestellt. Da NIETZKI und SCHADLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1666; C. **97**. II. 346) durch Nitrieren von m-Dichlorbenzol, $Cl_2^{1,3}(NO_2)_2^{4,6}$ erhalten haben, so macht die analoge Darstellungsweise die gleiche Konstitution des m-Dibromdinitrobenzols sehr wahrscheinlich. Unzweifelhaft geht die Konstitution aus den m-Dibromdinitrobenzolderivaten hervor, die zum Teil schon auf andere Weise dargestellt worden sind.

Darstellung von m-Dibromdinitrobenzol, $C_6H_2Br_2(NO_2)_2$. Acetanilid wird in wss. Suspension durch mit Bromdämpfen beladene Luft in Monobromacetanilid übergeführt, dieses in Eg. oder Chlf. mit etwas mehr als der berechneten Menge Br versetzt und das gebildete Dibromacetanilid mit H_2SO_4 (D. 1,44) verseift. Dibromanilin wird durch Einw. von $NaNO_2$ + H_2SO_4 in A.-Bzl.-Lsg. in m-Dibrombenzol übergeführt, und dieses durch HNO_3-H_2SO_4-Gemisch nitriert. Gelbe Krystalle, F. 117°. — *Dianilidodinitrobenzol*, F. 185°, mit der von NIETZKI u. SCHEDLER (l. c.) erhaltenen Verb. identisch. — Wirkt Anilin in der Kälte auf m-Dibromdinitrobenzol ein, so entsteht *1-Brom-3-anilido-4,6-dinitrobenzol*, $C_6H_2(NHC_6H_5)Br(NO_2)_2$, F. 157°. Existiert in zwei Modifikationen, einer roten u. einer gelben, die leicht in einander übergehen. Ll. in Bzl., l. in Toluol und Chlf., wl. in Ä., Aceton und h. A. — *Dinitroresorcindiäthyläther*, F. 133°, entsteht, wenn Natriumäthylat in absoluter alkoh. Lsg. auf m-Dibromdinitrobenzol einwirkt. Die Konstitution dieser Verb. ist von JACKSON u. KOCH (Amer. Chem. J. **21**. 510; C. **99**. II. 188) festgestellt worden. — *1,3-Diphenoxy-4,6-dinitrobenzol.* B. Aus Dibromdinitrobenzol u. Phenolnatrium. Weiſse Prismen, F. 129°, ll. in Bzl., l. in Toluol, Chlf. h. A.; wl. in Ä. Diese Verb. liefert bei Einw. von Natriummalonester ein Öl, dessen alkoh. Lsg. mit wss. NaOH einen hellroten Nd. giebt, dessen Zus. der Formel $C_6H_2(NO_2)_2(OC_6H_5)[CNa(COOC_2H_5)_2]$ entspricht. — *1,3-Dibrom-4,6-phenylendiamin*, $C_6H_2Br_2(NH_2)_2$, entsteht bei der Reduktion des Dibromdinitrobenzols mit Zinkstaub und Essigsäure. F. 134° (aus A.) (vgl. JACKSON und CALVERT, Amer. Chem. J. **18**. 482). (Amer. Chem. J. **26**. 1—9. 19/7. 1901. [13/12. 1899.*] Chem. Lab. of Harvard College.) ALEXANDER.

C. Loring Jackson u. **Richard B. Earle**, *Über die Einwirkung von Natriumsulfit auf Tribromdinitrobenzol und Tribromtrinitrobenzol.* 1,3,5-Tribrom-2,4-dinitrobenzol kann nach der STRECKER'schen Methode (LIEBIG's Ann. **148**. 90) durch Kochen mit wss. Natriumsulfitlsg. nicht sulfoniert werden. Wss. Natriumsulfitlsg. reagiert überhaupt nicht. Werden dagegen 5 g symm. Tribromdinitrobenzol in 70 ccm A. und 20 ccm Bzl. mit 5 g Na_2SO_3 5 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, so findet eine Einw. statt. Das erhaltene Prod. ist aber keine Sulfonsäure, sondern unter Ersatz eines Br-Atomes (in Stellung 5) durch H ist das zuerst von KÖRNER (Gaz. chim. ital. **1874**. 305) dargestellte *1,3-Dibrom-4,6-dinitrobenzol* (F. 117°) gebildet worden. Dasselbe geht durch Einw. von Anilin in der Kälte in Bromanilidodinitrobenzol (F. 157°) (s. vorstehend. Ref.) über. — Analog, aber noch leichter, verläuft die Einw. von Na_2SO_3 in alkoh. Lsg. auf symm. Tribromtrinitrobenzol. Es wird *1,3-Dibrom-2,4,6-trinitrobenzol* gebildet. Blaßgelbe Prismen, F. 135°, ll. in Ä., l. in Chlf., A., Aceton, unl. in W. Konz. HCl, H_2SO_4 wirken auch in der Wärme nicht ein. Ist in warmer, konz. HNO_3 unverändert l. Alkoh. NaOH giebt tiefrote Färbung. Diese Verb. kann auch in sehr geringer Ausbeute durch Nitrieren von m-Dibromdinitrobenzol (F. 117°) (Darst. siehe vorsteh. Ref.) mittels rauchender HNO_3 (D. 1,50) und konz. H_2SO_4 (D. 1,86) gewonnen werden. Als Hauptprod. bei der Einw. des Säuregemisches entsteht aber *1,2,3-Tribrom-4,6-dinitrobenzol*, gelblichweiße, rechtwinkelige Plättchen (aus A. und Bzl.), F. 150°, l. in Bzl., Ä., A.; unl. in W. Konz. SS. wirken auch in der Wärme nicht ein, ist in warmer konz. HNO_3 unverändert l., alkoh. NaOH giebt lichtgelbe Färbung. Bei der Einw. von 3 Mol. $NaOC_2H_5$ auf Dibromtrinitrobenzol in Bzl.-A.-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur entsteht *Styphninsäureäthylester* (F. 121°). Bei der Einw. von $NaOC_2H_5$ auf 1,2,3-Tribrom-4,6-dinitrobenzol unter analogen Bedingungen entsteht eine in W. l. Verb. Wird die wss. Lsg. des Verdunstungsrückstandes mit Essigsäure angesäuert, so fällt ein teeriger Nd. der, in W. suspendiert und durch Neutralisation mit NaOH wieder in Lsg. gebracht, auf Zusatz von $BaCl_2$ das Ba-Salz des Bromdinitroresorcinmonoäthyläthers, $(C_8H_6O_6N_2)_2Ba$, liefert, feine, gelbe Nädelchen (aus A.), unl. in W., l. in A. Ist bei 100° beständig, explodiert bei höherer Temperatur. Wird durch Essigsäure nicht zersetzt. *Bromdinitroresorcinmonoäthyläther*, weiße, federige Krystalle, die beim Stehen gelb werden (aus A.). F. 78°. (Amer. Chem. J. **26**. 46—55. 19/7. 1901. [9/5. 1900.*] Chem. Lab. of Harvard College.) ALEXANDER.

A. Wohl u. **W. Aue**, *Über die Einwirkung von Nitrobenzol auf Anilin bei Gegenwart von Alkali.* Durch Erhitzen von Nitrobenzol mit gepulvertem Ätzkali entsteht nach WOHL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3486; C. **1900**. I. 117; vergl. DRP. 116790; C. **1901**. I. 149) o-Nitrophenol; bei der Einw. von Ätzkali auf ein Gemisch von Nitrobenzol und Anilin erhielten MERZ und CORAY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **4**. 982) in erheblicher Menge Azobenzol; aus Nitrobenzol u. o-Toluidin gewann SANDMEYER (DRP. 52839; vgl. JACOBSON, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2543) auf gleichem Wege Methylazobenzol. — Die Vff. erhitzten etwa gleiche Gewichtsteile Nitrobenzol und Anilin mit gepulvertem NaOH oder KOH und beobachteten je nach den Versuchsbedingungen die vorwiegende B. von Phenazin, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}>C_6H_4$, oder einer Verb. $C_{12}H_9ON_2$. Die Vermutung, daß das Phenazin aus dem Anilin infolge einer Oxydationswirkung des Nitrobenzols entstanden sei, trifft nicht zu; als β-Naphtylamin in gleicher Weise behandelt wurde, entstand keine Spur Naphtazin, wohl aber α,β-Naphtophenazin in größerer Menge, u. aus β-Naphtylamin u. m-Nitrotoluol bildete sich ein Tolunaphtazin. Die primäre Entstehung einer Azo- oder Azoxyverb. ist ebenfalls nicht anzunehmen, denn weder Azo-, noch Azoxybenzol lieferten durch Erhitzen mit Ätzkali für sich, sowie in Ggw. von Anilin oder Nitrobenzol Phenazin.

Nitrosobenzol oder Phenylhydroxylamin sind als Zwischenprodd. ausgeschlossen, da diese nach BAMBERGER von Alkalien in anderer Weise verändert werden. Da auch o-Nitrophenol mit Anilin und Kali kein Phenazin entstehen liefs, und eine direkte Kondensation von Anilin mit Nitrobenzol durch wasserentziehende Mittel nicht gelang, so formulieren die Vff. den Verlauf der Rk. wie folgt:

$$C_6H_5\cdot NO_2 = C_6H_4<^{OH\,(1)}_{NO\,(2)} \left(\text{oder } C_6H_4<^{O}_{N\cdot OH}\right)$$

$$C_6H_4<^{OH}_{NO} + {}^{NH_2}_{H}>C_6H_4 = H_2O + C_6H_4<^{NH-}_{N(OH)}>C_6H_4$$

$$\left(\text{oder } C_6H_4<^{NH-}_{NH(:O)}>C_6H_4\right)$$

$$C_6H_4<^{NH-}_{N(OH)}>C_6H_4 = C_6H_4<^{N}_{N}>C_6H_4 + H_2O.$$

Das als erstes Prod. vorausgesetzte o-Nitrosophenol wird von Ätzkali allein zu o-Nitrophenol oxydiert (Anm. Bei der Ausführung der WOHL'schen Rk. im Grofsen entstehen bei Anwendung von völlig trockenem Alkalihydrat aus 5 Mol. Nitrobenzol ganz glatt 3 Mol. o-Nitrophenol u. 1 Mol. Azoxybenzol), bei Ggw. von Anilin jedoch zu der Verb. $C_6H_4<^{NH-}_{N(OH)}>C_6H_4$ kondensiert. Diese selbst liefs sich nicht isolieren, dagegen liegt in der oben erwähnten Verb. $C_{12}H_8ON_2$ das um zwei H-Atome ärmere Phenazin-N-oxyd, $C_6H_4<^{N}_{N}{>}O>C_6H_4$, bezw. $<^{N-}_{N(:O)}>C_6H_4$, vor, dessen Reindarst. gelang. Analog dieser Substanz werden auch aus β-Naphtylamin gewonnen. Diese *cyklischen Azoxyverbindungen* geben keine Acetylderivate, enthalten also weder Hydroxyl-, noch Imidgruppen. Das Sauerstoffatom derselben läfst sich durch Dest. der Verbb. über Eisenfeile oder Erwärmen mit Traubenzucker in alkal. Lsg. herausnehmen unter B. von Phenazinen. Durch andere Reduktionsmittel werden die N-Oxyde zu Dihydrophenazinen reduziert, und zwar wurde hierbei, wie besonders festgestellt wurde, die einem O-Atom äquivalente Menge Reduktionsmittel mehr verbraucht, als bei den Phenazinen selbst. — Es ist nicht gelungen, Phenazin-N-oxyd mit Anilin u. Alkali in Phenazin oder letzteres durch Nitrobenzol u. Alkali (bezw. andere Oxydationsmittel) in das N-Oxyd überzuführen.

Als je 1 Gewichtsteil *Nitrobenzol* und *Anilin* mit 4 Gewichtsteilen grob gepulvertem Natronhydrat auf ca. 140° erwärmt wurden, verflüssigte sich die M., die Temperatur stieg um 10—20°, u. nach 1—2 Stdn. war das Prod. erstarrt. Zuletzt wurde bis zum Abfliefsen der entstandenen Natronlauge auf 160° erhitzt, der schwarze Rückstand mit W. gewaschen, mit 20%iger Salzsäure ausgezogen, die salzsaure Lsg. zur Zerstörung von Nebenprodd. mit verd. Salpetersäure erwärmt und dann mit viel W. oder Ammoniak gefällt. 60% des angewandten Anilins waren in *Azobenzol*, $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_5$, 30% in *Phenazin*, $C_{12}H_8N_2$ (gelbe Nadeln, F. 171°), übergegangen. — Bei Anwendung von Ätzkali vollzieht sich die Rk. innerhalb 1—2 Tagen von selbst. — Bei der Darst. von *Phenazin-N-oxyd*, $C_{12}H_8ON_2$, läfst man die Temperatur nicht über 125° steigen; auch hier bildet sich, neben schwarzen Zersetzungsprodd., Azobenzol. Das N-Oxyd schied sich aus A. in gelben oder roten Nadeln ab, die im Vakuum bei 240—250° ziemlich unzers. sublimierten, sich bei 260—280° jedoch unter B. von Phenazin reduzierten. Letzteres entstand auch durch längeres Kochen des Oxyds mit Essigsäureanhydrid, während die Reduktion mit Na-Amalgam in A. oder mit Zinkstaub + Salzsäure *Dihydrophenazin*, $C_6H_4<^{NH}_{NH}>C_6H_4$, ergab. — Aus Nitrobenzol, *β-Naphtylamin* und Natronhydrat wurden bei 115—140° wechselnde Mengen *α,β-Naphtophenazin* (I.; F. 143—144°) und *α,β-Naphtophenazin-N-oxyd* (II.)

gewonnen. Grüne Krystalle (zerrieben und getrocknet dagegen hellgelb), F. 182° (korr.); sublimiert im Vakuum unter starker Zers. bei ca. 250°; sll., aufser in W.;

I. $C_6H_4\langle{N \atop N}\rangle C_{10}H_6$ II. $C_6H_4\langle{N \atop N}>O>C_{10}H_6$ III. $CH_3 \cdot C_6H_3\langle{N \atop N}\rangle C_{10}H_6$

bei der Dest. über Eisenfeile entstand *α,β*-Naphtophenazin. — *Tolunaphtazin* (III.), aus *β*-Naphtylamin, *m-Nitrotoluol* u. Natronhydrat; gelbe Nadeln aus Bzl., F. 208,5° (korr.), Kp_{18}. ca. 240° fast ohne Zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2442—50. 20/7. [26/6.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

R. Thomas-Mamert und **A. Striebel**, *Kondensation des Ketipinsäureesters mit den Orthodiaminen.* (Fortsetzung von Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 438; C. **1900**. II. 175). II. Kondensation mit o-Phenylendiamin und seinen Derivaten. Einwirkung des o-Phenylendiamins auf den Ketipinsäureester: Durch 1—2-stündiges Erhitzen einer alkoh. Lsg. äquimolekularer Mengen von Ketipinsäureester, $CO_2C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, u. o-Phenylendiamin in einer H-Atmosphäre am Rückflufskühler erhält man den *Benzochinoxalindiäthylsäureäthylester*, $C_{16}H_{18}O_4N_2$ (I.), gelbe Prismen aus Lg., F. 58,2° (unkorr.), unl. in W., ll. in A., Ä. u. sd. Lg., giebt mit $FeCl_3$ keine Farbenrk., liefert nach tagelanger Einw. von verd. wss. Natronlauge (2 Mol.) in wenig glatter Rk. das Na-Salz II., goldgelbe, wasserl.

I. $C_6H_4\langle{N:C \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5 \atop N:C \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5}$ II. $C_6H_4\langle{N:C \cdot CH_2 \cdot COONa \atop N:C \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5}$

Nadeln, welches bei dem Vers., aus der wss. Lsg. durch verd. H_2SO_4 die freie S. abzuscheiden, unter Wasserverlust in die Verb. III. (Enolform) oder IV. (Ketoform)

III. $C_6H_4\langle{N:C \cdot CH_2 \atop N:C \cdot C \cdot CO_2C_2H_5}>C \cdot OH$ IV. $C_6H_4\langle{N:C \cdot CH_2 \atop N:C \cdot CH \cdot CO_2C_2H_5}>CO$

übergeht. — Die Einw. einer äquimolekularen Menge Na-Äthylats auf eine alkoh. Lsg. des Benzochinoxalindiäthylsäureäthylesters (I.) führt zur Na-Verb. V., grünlich gelbe Krystalle, die in Berührung mit W. in das Na-Salz II. übergehen. Letzteres liefert beim Ansäuern seiner wss. Lsg. durch verd. H_2SO_4, wie bereits erwähnt, den *Benzo-β-ketopentamethylenazinmethylsäureäthylester*, $C_{14}H_{12}O_3N_2$ (III. oder IV.), feine, goldgelbe Nadeln, zers. sich, ohne zu schm., wl. in den organischen Lösungsmitteln zu einer blau fluoreszierenden Fl., zers. sich, längere Zeit dem Licht ausgesetzt, unter Grünfärbung, l. sich in konz. H_2SO_4 mit orangeroter Farbe, regeneriert beim Auflösen in h. Sodalsg. das Na-Salz II. Für die Enolform (III.) spricht der Umstand, dafs weder ein Hydrazon oder Oxim erhalten, noch durch längeres Kochen mit verd. H_2SO_4 CO_2 abgespalten werden konnte, und dafs Benzaldehyd erst auf Zusatz einer Spur Piperidin unter B. von *Benzylidenbenzo-β-ketopentamethylenazinmethylsäureäthylester*, $C_{21}H_{16}O_3N_2$ (VI.), orangegelbe Blättchen aus CCl_4, F. 203°, reagiert, (vergl. hierzu

V. $C_6H_4\langle{N:C \cdot CH_2 \atop N:C \cdot CNa \cdot CO_2C_2H_5}>CO$ VI. $C_6H_4\langle{N:C \cdot C:CH \cdot C_6H_5 \atop N:C \cdot CH \cdot CO_2C_2H_5}>CO$

R. SCHIFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 205 u. 601; C. **98**. I. 603. 1097). Andererseits gelang es aber nicht, mit Hilfe von Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat darzustellen.

Wird die alkoh. Lsg. des Chinoxalindiäthylsäureäthylesters mit 2 Mol. Na-Äthylat behandelt, so entsteht zunächst die Na-Verb. V., aus dieser beim Verdünnen der Reaktionsmasse mit W. das in W. sll. Na-Salz VII., welches in reiner Form nicht

isoliert werden konnte, und durch Ansäuern der Lsg. mit verd. H_2SO_4 die *Benzo-β-ketopentamethylenazinmethylsäure*, $C_{12}H_8O_3N_2$ (VIII., bezw. IX.), goldgelbe Nadeln

VII. $C_6H_4{<}\begin{matrix} N:C\cdot CH_2\cdot COONa \\ N:C\cdot CH_2\cdot COONa \end{matrix}$ VIII. $C_6H_4{<}\begin{matrix} N:C\cdot CH_2 \\ \quad\;\; |\quad > CO \\ N:C\cdot CH\cdot COOH \end{matrix}$

aus A., zers. sich bei etwa 200°, ohne zu schm., l. in Chlf., Eg., Aceton, Bzl., weniger l. in A. und Ä., unl. in Lg., l. in konz. H_2SO_4 mit brauner Farbe, welch letztere beim Verdünnen mit W. einer grünen Fluoreszenz Platz macht, l. in k. K_2CO_3-Lsg., spaltet selbst bei längerem Kochen mit verd. H_2SO_4 keine CO_2 ab, kondensiert sich mit Benzaldehyd in Ggw. einer geringen Menge Piperidin zu *Benzylidenbenzo-β-ketopentamethylenazinmethylsäure*, $C_{19}H_{12}O_3N_2$ (X.), gelbe Nadeln, F. 198°.

IX. $C_6H_4{<}\begin{matrix} N:C\cdot CH_2 \\ \quad\;\; |\quad > C\cdot OH \\ N:C\cdot C\cdot COOH \end{matrix}$ X. $C_6H_4{<}\begin{matrix} N:C\cdot C:CH\cdot C_6H_5 \\ \quad\;\; |\quad > CO \\ N:C\cdot CH\cdot COOH \end{matrix}$

Einwirkung von 1,3,4-Toluylendiamin auf Ketipinsäureester: Aus äquimolekularen Mengen von Toluylendiamin, $C_6H_3(CH_3)^1(NH_2)_2^{3,4}$, u. Ketipinsäureester entsteht *1,3,4-Toluchinoxalindiäthylsäureäthylester*, $C_{17}H_{20}O_4N_2$ (vgl. Formel I.), gelbe Prismen, F. 59°, l. in A., Chlf., Ä. und Bzl., l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. Der *Tolu-β-ketopentamethylenazinmethylsäureäthylester*, $C_{14}H_{14}O_3N_2$ (vergl. Formel III. und IV.), zersetzt sich bei 200°, ohne zu schmelzen, die *Tolu-β-ketopentamethylenazinmethylsäure*, $C_{13}H_{10}O_3N_2$ (vergl. Formel VIII. und IX.), gelbe Nadeln, zers. sich bei 220°, die entsprechenden *Benzylidenderivate*, $C_{22}H_{18}O_3N_2$ (vgl. Formel VI.), orangefarbene Nadeln, F. 198°, bezw. $C_{20}H_{14}O_3N_2$ (vgl. Formel X.), F. oberhalb 200°. Bei der Einw. von 1 Mol. alkoh. NaOH auf den Benzylidenester entsteht das orangerote, in A. swl., krystallinische Na-Salz XI., durch Einw. von 2 Mol. NaOH ein der Formel VII. entsprechendes, in A. l. Na-Salz, welches beim Ansäuern seiner wss. Lsg. mit verd. H_2SO_4 eine in Natronlauge erst nach längerem Kochen l. Verb., wahrscheinlich das Anhydrid XII., gelbe Krystalle, F. 163° unter Bräunung

XI. $CH_3\cdot C_6H_3{<}\begin{matrix} N:C\cdot C(OH\cdot C_6H_5)\cdot COONa \\ N:C\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5 \end{matrix}$

XII. $CH_3\cdot C_6H_3{<}\begin{matrix} N:C\cdot C(CH\cdot C_6H_5)\cdot CO \\ \qquad\qquad\qquad\qquad > O \\ N:C\text{——}CH_2\text{——}CO \end{matrix}$

abscheidet. Eine Abspaltung von CO_2 und B. eines Ketons konnten auch hier nicht erzielt werden.

III. **Kondensation des Ketipinsäureesters mit einigen Diorthotetraminen.** Die von den Vff. versuchte Kondensation mit einigen Triaminen lieferte zum Teil verharzte Verbb. — Ketipinsäureester (2 Mol.) kondensiert sich in alkoh. Lsg. mit 1,2,3,4-Phenylentetraminsulfat (1 Mol.) in Ggw. von Na-Acetat bei 50—60° zu *1,2,3,4-Dichinoxalintetraäthylsäureäthylester*, $C_{28}H_{30}O_8N_4$ (XIII.), gelbbraune Nadeln

XIII. $\begin{matrix} C_2H_5CO_2\cdot CH_2\cdot C:N \\ C_2H_5CO_2\cdot CH_2\cdot C:N \end{matrix}{>}C_6H_2{<}\begin{matrix} N:C\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5 \\ N:C\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5 \end{matrix}$

aus A., F. 128°, l. in h. A. u. Chlf., swl. in Ä. Der unter den gleichen Bedingungen aus 1,2,4,5-Phenylentetraminchlorhydrat entstehende *1,2,4,5-Dichinoxalintetraäthylsäureäthylester*, orangefarbene Blättchen, schm. bei 143° und giebt mit konz. H_2SO_4 eine prächtig blaue, durch Wasserzusatz erst rot, dann gelb werdende Lsg., der aus 1,2,3,4,5-Toluylentetraminsulfat entstehende *1,2,3,4,5-Toludichinoxalintetraäthylsäureäthylester*, $C_{27}H_{32}O_8N_4$, feine, gelbe Nadeln aus A., schm. bei 153° und liefert mit konz. H_2SO_4 eine orangefarbene Lsg. Die Einw. von Na-Äthylat auf eine alkoh. Lsg. des letzteren Esters und die darauf folgende Zers. des gebildeten Na-Salzes durch verd. H_2SO_4

führt zum n. Ketopentamethylenderivat, $C_{32}H_{20}O_6N_4$, gelbes Krystallpulver, zers. sich bei 220°, ohne zu schm., l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 712—25. 20/7. Freiburg [Schweiz]. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

P. Kattwinkel u. **R. Wolffenstein**, *Über Dibenzyldinitrile.* Nach MORITZ u. WOLFFENSTEIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 432; C. **99**. I. 835) werden gewisse Alkylbenzole von K-Persulfat zu Dibenzylderivaten oxydiert. — Als 25 g *p-Toluniitril*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CN$, mit einer h. gesättigten und mit Soda neutralisierten K-Persulfatlsg. erwärmt wurden, war nach 5—6 Stdn. das Oxydationsmittel verbraucht. Die sich abscheidende feste M. enthielt 10 g unverändertes Nitril; daneben waren 1,5 g *1,4-Dibenzyldinitril*, $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (F. 198°; wurde von konz. Schwefelsäure zu *Dibenzyl-4,4'-dicarbonsäure*, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, verseift, welche bei 320° noch nicht schm.) und 1,6 g *p-Cyanbenzoësäure*, $CN \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, entstanden. Glänzende, mkr. Blättchen aus W., F. 219°; wird von sd. Kalilauge zu *Terephtalsäure*, $C_6H_4(COOH)_2^{1,4}$, verseift; die Angabe SANDMEYER's (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 1497), daſs die p-Cyanbenzoësäure beim Umkrystallisieren aus W. in *Terephtalaminsäure*, $NH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, übergeht, ist unzutreffend. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2423—25. 26/7. [9/7.] Organ. Lab. der Techn. Hochschule. Berlin.) STELZNER.

C. Loring Jackson und **Waldemar Koch.** *Über Derivate des o-Benzochinons.* Von Derivaten des o-Benzochinons ist bisher nur Tetrabrom-o-chinon und Tetrachlor-o-chinon von ZINCKE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1776) und o-Dioxydiphenylsulfon von HINSBERG und HIMMELSCHEIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2025. C. **96**. II. 836) dargestellt worden. Da o-Chinon sehr empfindlich gegen oxydierende Mittel zu sein scheint, versuchten Vff. diese Verb. unter Ausschluſs oxydierender Mittel darzustellen. Durch Einw. von Jod auf das Pb-Salz des Brenzkatechins in Chlf.-Suspension wurde eine dunkelgranatrote Lsg. erhalten, in der die Gegenwart von o-Chinon durch folgende Verss. festgestellt wurde.

Nach WICHELHAUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**. 1504) entsteht bei Einw. von HCl auf p-Chinon Hydrochinon und Chlor, das sekundär auf das Hydrochinon substituierend einwirkt. Entsprechend wird bei Einw. von HCl-Gas auf die rote Lsg. Monochlorbrenzkatechin neben etwas Brenzkatechin gebildet. — Durch Behandlung der roten Lsg. mit reduzierenden Agenzien $[(NH_4)_2S. SO_2]$ wird Brenzkatechin gebildet. — Brom bewirkt die B. von Tetrabrombrenzkatechin, wobei der durch die Rk. gebildete HBr reduzierend wirkt. — Durch Zusatz der o-Chinonlsg. zu einer Lsg. von Benzolsulfonsäure in Chlf. entsteht ein o-Dioxydiphenylsulfon, $C_6H_5SO_2C_6H_3(OH)_2$, (F. 153°), das in seinen Eigenschaften nicht ganz mit der von HINSBERG u. HIMMELSCHEIN (l. c.) dargestellten Verb. übereinstimmt. Es gelang Vff. nicht, nach den Angaben der genannten Autoren letztere Verb. darzustellen, und konnte deshalb kein genauer Vergleich vorgenommen werden. — Mit Anilin giebt die rote Chloroformlsg. ein Dianilidochinonanil, $C_6H_2(C_6H_5NH)_2O(C_6H_5N)$, F. 203°; vgl. ZINCKE u. v. HAGEN (LIEBIG's Ann. **311**. 276; C. **1900**. I. 379). — Bei der Einw. von o-Phenylendiamin auf die Lsg. von o-Chinon wird kein Phenacin gebildet, sondern es findet nur eine Oxydation des Diamins statt.

Es wurde auf die verschiedenste Weise versucht das o-Chinon aus der Chlf.-Lsg. zu isolieren. Immer wurde eine schwarze, in Chlf. unl. Verb. u. braune, in Chlf. l. Prodd. erhalten. Die schwarze Verb. entsteht auch beim Stehen der Chinonlsg., die B. derselben beginnt schon nach ca. einstündigem Stehen in verschlossenem Gefäſse und ist nach 30 Stunden vollendet. Die Verbrennung dieses Prod. giebt der Formel $C_{12}H_8O_5$ entsprechende Resultate. Es scheint mit dem von H. A. TORREY durch elektrische Oxydation von Brenzkatechin erhaltenen, schwarzen Prod. identisch zu sein. Das Prod. ist demnach durch Vereinigung zweier Mol. o-Chinon und Eintritt

einer Hydroxylgruppe entstanden, u. könnte es entweder ein Diphenylderivat (I.) oder ein Brenzkatechinäther (II.) sein. Vff. entscheiden sich für Formel I., weil bei der

I. $O_2(HO)H_2C_6—C_6H_2(OH)_2$ II. $(HO)H_2C_6{=}O_2{=}C_6H_2(OH)_2$

Reduktion mit Natriumamalgam eine schwarze, scheinbar ebenso komplexe Verb., aber keine Spur Brenzkatechin entsteht. Da die Verb. eine Tribenzoylverb. $C_{12}H_5O_2\cdot(OCOC_6H_5)_3$ bildet, sind drei Hydroxylgruppen vorhanden. Sowohl die Benzoylverb., wie auch das ursprüngliche Prod. geben mit Phenylhydrazin N-haltige Verbb., deren N-Gehalt aber bedeutend geringer ist, als den erwarteten Hydrazonen entsprechen würde. Da die Substanz ein beständiges Bleisalz liefert, stehen wahrscheinlich zwei Hydroxylgruppen in Orthostellung zu einander. Die Stellung der dritten Hydroxylgruppe konnte nicht festgestellt werden. Das Umwandlungsprod. wird auch beim Stehen der o-Chinonlsg. in einer CO_2-Atmosphäre gebildet. Der zur B. der 3. Hydrooxylgruppe nötige Sauerstoff wird wahrscheinlich von einer anderen Menge o-Chinon geliefert, die dann die braunen, in Chlf. l. Prodd. bildet.

Weitere Verss. der Vff. erstreckten sich auf das Tetrabrom-o-chinon. Durch Behandlung dieser Verb. mit einer Lsg. von Tetrabrombrenzkatechin in verd. Essigsäure entsteht unter Entw. von HBr eine Verb. von der Formel $C_{12}Br_6O_4$. Diese Verb. könnte ein Brenzkatechinäther (III.) oder ein Diphenylderivat (IV.) sein. Bei

III. $C_6Br_4{=}O_2{=}C_6Br_2O_2$ IV. $O_2Br_2C_6—C_6Br_2O_2$

der Reduktion dieses Prod. mit Natriumamalgam entsteht eine schokoladenbraune Verb. von gleichem Bromgehalte, die durch HNO_3 wieder quantitativ in das ursprüngliche Prod. übergeführt wird.

Vff. halten die Verb. ihren Unterss. entsprechend für einen Brenzkatechinäther. — Das durch Reduktion mittels Natriumamalgam entstehende braune Prod. wird auch durch Einw. von Tribrompyrogallol auf Tetrabrom-o-chinon und durch Einw. von Salzsäure auf den Brenzkatechinäther bei 160—175° erhalten. Vff. glauben deshalb, dafs es das dem Chinon entsprechende Hydroxylderivat sei, trotzdem es sich in Alkalien nicht löst. Den Brenzkatechinäther nennen Vff. Hexabrom-o-chinobrenzkatechinäther und das Reduktionsprod. desselben Hexabrom-di-o-oxybrenzkatechinäther. Analog dem Tetrabrombrenzkatechin wirkt Tribromresorcin auf Tetrabrom-o-chinon ein, und es entsteht Ditribrom-m-oxyphenyldibrom-o-chinophenylenäther, $(C_6HBr_3\cdot OH\cdot O)_2C_6Br_2O_2$, (F. 217°). Andere Phenole üben nur eine reduzierende Wirkung auf Tetrabrom-o-chinon aus. Durch wiederholtes Eindampfen von Tetrabrom-o-chinon mit Eisessig auf dem Wasserbade erhielten Vff. neben einer geringen Menge des roten Hexabrom-o-chinobrenzkatechinäthers einen weifsen, krystallinischen Körper (F. 230°), dessen Analyse den Formeln $C_{14}H_2Br_8O_5$ oder $C_{14}Br_8O_6$ entspricht. Verss., die Konstitution dieser Verb. genauer aufzuklären, führten zu keinem Resultate.

Experimenteller Teil. *Darst. der o-Chinonlsg.* Das gut getrocknete u. fein gepulverte Pb-Salz des Brenzkatechins wird in Chlf., das frei von W. u. A. ist, mit etwas mehr als der halben berechneten Menge Jod (in Chlf. gelöst) geschüttelt. *Umwandlungsprod. des o-Chinons*, $C_{12}H_5O_2(OH)_3$. Schwarzes, amorphes Pulver, zers. oberhalb 170°; ll. in A., Ä., Eg., unl. in Bzl. und Chlf. Wird von starken SS. scheinbar nicht angegriffen, Alkalien lösen es. Durch Zusatz der alkoh. Lsg. zu kochender, wss. Bleiacetatlsg. wird ein Pb-Salz, $C_{12}H_6O_5Pb$, gebildet. — *Benzoxy-o-chino-o-dibenzoxydiphenyl*, $C_6H_2(OCOC_6H_5)O_2\cdot C_6H_2(OCOC_6H_5)_2$, entsteht durch Einw. von Benzoylchlorid auf die w. Lsg. des Umwandlungsprod. in KOH. Lichtgelbes, amorphes Pulver, F. unbestimmt, ll. in Chlf., unl. in A., W. und Alkalien. — *Monochlorbrenzkatechin*, $C_6H_3Cl(OH)_2$. B. Durch Einw. von trocknem HCl auf o-Chinonlsg. Perlmutterglänzende Plättchen, F. 84—85° (nicht ganz konstant), ll. in W., A., Ä., Bzl., unl. in Lg. Giebt in wss. Lsg. mit Bleiacetat ein Pb-Salz. — *Tetrabrom-*

brenzkatechin, $C_6Br_4(OH)_2$, (vgl. ZINKE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1777) entsteht beim Eindunsten der o-Chinonlsg. nach Zusatz von überschüssigem Br. F. 191°. — *o-Dioxydiphenylsulfon*, $C_6H_3(OH)_2SO_2C_6H_5$ B. o-Chinonlsg. wird tropfenweise einer Lsg. von Benzolsulfonsäure in Chlf. zugefügt, bis die Lsg. rötlich gefärbt bleibt. Der Verdampfungsrückstand wird mit Bzl. ausgezogen. Dicke, weifse Prismen (aus W.), F. 153° (konstant); ll. in A., Ä., Chlf., l. in heifsem W. und Bzl., l. in Alkalien mit gelber Farbe. Giebt mit $FeCl_3$ bläulich grüne Färbung, die durch Soda rot wird. Giebt mit Bleiacetat kein Pb-Salz. Enthält im Gegensatz zu dem von HINSBERG u. HIMMELSCHEIN dargestellten o-Dioxydiphenylsulfon kein Krystallw. Letztere Verb. hat mit Krystallw. F. 117°, im Dampfofen getrocknet F. 143—145°, nach dem Schmelzen an der Luft F. 164°. — *Dianilidochinonanil*, $C_6H_2(C_6H_5NH)_2(C_6H_5N)O$; F. 203°.

Derivate des Tetrabrom-o-chinons. *Darst. des Tetrabrom-o-chinons.* Brenzkatechin wird in Eg. bromiert und das erhaltene Tetrabrombrenzkatechin durch rauch. HNO_3 (D. 1,5) oxydiert. — *Hexabrom-o-chinonbrenzkatechinäther*, $C_{12}Br_6O_4$ B. Äquimol. Mengen Tetrabrom-o-chinon und Tetrabrombrenzkatechin werden in Eg.-Lsg. aus dem Wasserbade erwärmt. Zinnoberrote Prismen (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht, unl. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, l. nur in warmem Nitrobenzol, das beim Erwärmen über 100° Zers. bewirkt. — *Hexabromdi-o-oxybrenzkatechinäther*, $C_{12}Br_6(OH)_2O_2$ B. Durch Reduktion von Hexabrom-o-chinobrenzkatechin. Schokoladebraune Nädelchen (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht unterhalb 300°, unl. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln aufser in warmem Nitrobenzol, unl. in wss. Alkalien. Wird durch rauchende HNO_3 wieder in den o-Chinonäther verwandelt. *Ditribrom-m-oxyphenyldibrom-o-chinophenylenäther*, $[C_6Br_3(OH)_2]_2C_6Br_2O_2$ B. Äquimol. Mengen Tetrabrom-o-chinon und Tribromresorcin werden in Eg.-Lsg. auf dem Wasserbade erwärmt. Citronengelbe Prismen (aus Bzl.); l. in Ä., wl. in kaltem A., Chlf., Bzl.; unl. in NaOH. — *Verbindung* $C_{14}H_2Br_8O_5$(?) oder $C_{14}Br_8O_5$ (?) B. Durch wieder Eindampfen einer Lsg. von Tetrabrom-o-chinon in Eg. Perlmutterglänzende Plättchen (aus Eg.), F. 230°. Ll. in Bzl., Ä., Chlf., wl. in Eg. Ist aufserordentlich beständig gegen die verschiedenartigsten Agenzien. — Essigester wandelt das Tetrabrom-o-chinon teilweise in Tetrabrombrenzkatechin um und veranlafst so die B. von Hexabrom-o-chinobrenzkatechinäther. Chloral wirkt auch bei 100° nicht auf Tetrabrom-o-chinon ein. (Wird fortgesetzt). (Amer. Chem. J. **26**. 10—46. 19/7. 1901. [9./5. 1900.*] Chem. Lab. of Haward College.) ALEXANDER.

A. E. Tschitschibabin, *Über die Darstellung einfacher und gemischter Säureanhydride.* Vf. bestätigt die negativen Resultate, welche DENNSTÄDTER u. ZIMMERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 75) beim Vers., Pyridinketone aus Säurechloriden und Pyridin darzustellen, erhielten. Bei dieser Rk. entstehen bekanntlich Säureanhydride, aber, wie Vf. nachweist, nur auf Kosten schon vorhandener oder durch W. vorgebildeter freier S. Die Rk. verläuft daher, im Gegensatz zu WEDEKIND (C. **1900**. I. 561), als:

$$RCOCl + R_1CO_2H + C_5H_5N = RCO\cdot O\cdot OCR_1 + C_5H_5N\cdot HCl.$$

Die Rk. geht glatt bei *Benzoësäureanhydrid* und *Essigsäureanhydrid*. Ein *gemischtes Essigsäure-Benzoësäureanhydrid* entsteht gleichfalls, doch zers. es sich langsam. Benzoylchlorid u. Palmitinsäure, bezw. p-Brombenzoësäure geben in Ggw. von Pyridin nur ein Anhydridgemisch, welches sich durch Lösungsmittel in die Komponenten trennen läfst.

Die Angaben des Patentes von KNOLL & Co. (C. **1901**. I. 347) treffen daher nicht immer zu. Auch die im Patent erwähnte B. von Vereinigungsprodd. aus Säurechloriden und Pyridin findet bei Anwendung reiner Prodd. beim Benzoylchlorid

nicht statt. Acetylchlorid reagiert allerdings unter B. von Essigsäure und deren Anhydrid. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 404—10. 14/7. [28/3.] Moskau. Landw. Inst.) Dauge.

N. Kurssanow, *Über Propylhexamethylen.* Als Ergänzung zu Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 161 giebt Vf. Einzelheiten der Darstellung von *Propylhexamethylen*, $C_6H_{11}\cdot C_3H_7$, aus $Zn\cdot C_3H_7\cdot J$ und Chlorhexamethylen, $C_6H_{11}Cl$, und folgende Konstanten: Kp_{738}. 155—156°, D^0_4. 0,7996, D^{20}. 0,7865, DD. nach V. Meyer 4,54. Nitrierungsgemisch und rauch. HNO_3 sind bei 0° ohne Wirkung. In HNO_3, D. 1,53, löst sich der KW-stoff langsam. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2035—36. 6/7; Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 410—12. 14/7. Moskau. Chem. Univ.-Lab.) Dauge.

Oswald Schreiner, *Notiz über Phellandrennitrit und phellandrenhaltige Öle.* Gelegentlich einer Unters. der Sesquiterpene des Ingwer- u. Pimentöles beobachtete Vf., dafs die aus diesen Ölen gewonnenen Nitrosite ein verschiedenes Verhalten unter einander zeigen, was ihn zu einem Studium des *Phellantrennitrosits*, dargestellt aus Eucalyptusöl, D. 0,8692, $[\alpha]_D$ = —53,35°, veranlafste. Aus dem rohen Phellandrennitrosit, $[\alpha]_D$ = +28,5°, erhielt Vf. durch fraktionierte Krystallisation aus h. Äthylacetat (Behandlung der Mutterlauge nach Bertram u. Walbaum, Arch. d. Pharm. **231**. 298; C. **93**. II. 84) und zum Schlufs durch Umkrystallisieren aus k. Methylalkohol zwei Nitrosite, das eine vom F. 120—121°, $[\alpha]_D$ = +123,5° (in Chlf.), gut ausgebildete Einzelnadeln, das andere vom F. 105—106°, $[\alpha]_D$ = —36° (in Chlf.), strahlige Krystallmasse. — Der F. des Phellandrennitrosits wird von anderen Autoren zwischen 94 und 105° liegend angegeben. Ist das gewöhnliche Phellandrennitrosit thatsächlich ein Gemisch von zwei isomeren Phellandrennitrositen oder von Nitrositen zweier verschiedener Terpene, so würden sich dadurch die von verschiedenen Autoren gefundenen niedrigen FF. leicht erklären lassen. — Die Angaben über die Ggw. von Phellandren in 38 äth. Ölen ist unzuverlässig, da meistens nur die B. eines Nitrosits als Beweis für die Ggw. dieses Terpens dient. Das Nitrosit des Ingweröls liefs sich durch Fraktionieren aus h. Methylalkohol oder h. Äthylacetat in *Zingiberennitrosit*, F. 97—98°, Phellandrennitrit, F. 120—121°, und in ein Nitrosit, F. 105°, der niedrig sd. Fraktion des Ingweröls trennen. Ob diese letzte Verb. mit dem zweiten Nitrosit des rohen Phellandrennitrosits identisch ist, konnte Vf. aus Mangel an Material nicht entscheiden, keineswegs aber ist sie mit dem gewöhnlichen Phellandrennitrosit identisch. (Pharm. Arch. **4**. 90—95. Mai. Univ. Wisconsin.) Düsterbehn.

J. Bishop Tingle, *Campheroxalsäurederivate.* VI. Die Arbeit bringt im wesentlichen eine Zusammenfassung der vom Vf. bisher in verschiedenen Journalen veröffentlichten Unterss. über Campheroxalsäure, ihre Derivate und Kondensationsprodd. mit Aminen, über welche schon früher referiert worden ist (vgl. J. Chem. Soc. London **1890**. 652; Amer. Chem. J. **19**. 393; **20**. 318; **21**. 238; **23**. 214; C. **90**. II. 242. 444; **97**. II. 122; **98**. I. 1112; **99**. I. 984; **1900**. I. 905). Neu studiert wurde die Einw. von NH_3 und einigen aliphatischen Aminen auf Campheroxalsäure und ihren Äthylester. Erhitzt man Campheroxalsäure (1 Mol.) mit NH_4Cl (3 Mol.), KOH (4 Mol.) und A. (50 ccm) in verschlossener Flasche auf 100° 4 Stunden lang, so entsteht *Camphoformenamincarbonsäure*, $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:C\cdot COOH\\ |\quad\ \ |\quad\quad\\ CO\ NH_2\quad\end{matrix}$, farblose Platten, F. 178° unter Gasentw., ll. in Bzl., Aceton, unl. in Lg. Löst sich in Sodalsg. nur beim Erhitzen. Mit $FeCl_3$ und A. entsteht keine Färbung. Beim Erhitzen auf 170—180° wurde nicht Camphoformenamin erhalten. Mit absol. alkoh. NH_3 liefert Campheroxalsäure nur Ammoniumcampheroxalat vom F. 212° unter Gasentw. Das Salz schm. bei sehr langsamem Erhitzen schon bei ca. 100°.

Campheroxalsäureäthylester liefert mit NH_4Cl u. KOH beim Erhitzen auf 100° in alkoh. Lsg. *Camphoformenamincarbonsäureamid*, $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:C\cdot CONH_2\\ \vert \quad \vert \\ CO\,NH\end{matrix}$, Nadeln, F. 227—228°, wl. in Chlf., A., Bzl., ll. in Xylol. Giebt mit $FeCl_3$ keine Färbung. Beim Kochen mit wss. NaOH-Lsg. wird Campheroxalsäure regeneriert. Chloroplatinat hexagonale, orangefarbene Platten. Sättigt man eine konz. gut gekühlte Lsg. des Campheroxalsäureäthylesters mit NH_3-Gas, so entsteht eine additive *Verbindung*, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot COH\cdot COOC_2H_5\\ \vert \qquad \vert \\ CO\;\; NH_2\end{matrix}$, welche beim Trocknen allmählich in ihre Konstituenten zerfällt. Beim Erhitzen mit alkoh. NH_3 im Einschlufsrohr entsteht Camphoformenamincarbonsäureamid. Mit Hydroxylamin reagiert der Äthylester bei 100° nicht, wohl aber in der Kälte unter B. einer in Nadeln krystallisierenden farblosen *Verbindung* vom F. 120—121°, ll. in wss. NaOH-Lsg., l. in Na_2CO_3-Lsg., beim Erhitzen auch in verd. H_2SO_4, unl. in W. Die Konstitution ist nicht bekannt.

Erhitzt man Campheroxalsäureäthylester (1 Mol.) mit Methylaminchlorhydrat (3 Mol.) und KOH (fast 3 Mol.) in alkoh. Lsg. auf 100° im verschlossenen Rohr, so entsteht *Methylcamphoformenamincarbonsäuremethylamid*, $C_8H_{14}<\begin{matrix}C{=}C\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3\\ \vert \qquad \vert \\ CO\;\; NH\cdot CH_3\end{matrix}$, weifse Nadeln, F. 130°, l. in Bzl. Mit Äthylamin entsteht analog *Äthylcamphoformenamincarbonsäureäthylamid*, $C_8H_{14}<\begin{matrix}C{=}C\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5\\ \vert \qquad \vert \\ CO\;\; NH\cdot C_2H_5\end{matrix}$, Nadeln aus Bzl., F. 148°, ll. in Bzl., unl. in Lg. Giebt mit A. und $FeCl_3$ keine Färbung. Beide Verbb. sind nicht beständig. Mit Silberoxyd und Methyljodid auf 100° erhitzt, liefert Campheroxalsäureäthylester *Methylcampheroxalsäureäthylester*, ein Öl, aus dem man leicht die entsprechende *Säure* $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:C(OCH_3)\cdot COOH\\ \vert \\ CO\end{matrix}$ erhält, hexagonale Prismen und Platten aus Lg., F. 95—96°. Giebt mit A. und $FeCl_3$ keine Färbung, geht an der Luft langsam in Campheroxalsäure über. Mit Aceton und mit Campher reagiert der Campheroxalsäureäthylester nicht.

Die früher aus rohem Campheroxalsäureäthylester u. Hydroxylamin erhaltene Verb. vom F. 193° ist kein Campheroxalsäurederivat, sondern wahrscheinlich *Oxalendiamidoxim*, $OH\cdot N:C(NH_2)\cdot C(NH_2):N\cdot OH$, entstanden aus als Verunreinigung vorhandenem Äthyloxalat. Aus Anilin u. dem Äthylester entsteht nicht, wie früher angegeben, Oxanilid; der Irrtum ist auf Anwendung unreinen Materials zurückzuführen. Das aus dem Ester mit Phenylhydrazin erhaltene *Phenylhydrazid* (Amer. Chem. J. **19**. 393; C. **97**. II. 122) schm. nicht, wie zuerst angegeben, bei 187—188°, sondern bei 212°.

Vf. fand, dafs Brenztraubensäureäthylester sich mit Campher unter dem Einflufs von Na kondensiert unter Bildung einer Verb., welche mit $FeCl_3$ und A. dunkelrote Färbung giebt und näher untersucht werden soll. (Journ. Amer. Chem. Soc. **23**. 363—91. 26/7. 1901. [10/11. 1900.] Chicago. Ill. LEWIS' Institute.) FAHRENHORST.

Paul Cohn, *Über neue Diphenylaminderivate.* Primäre, aromatische Amine und deren Substitutionsprodd. geben mit o- und p-Nitrochlorbenzolen leicht Diphenylderivate nach dem Schema:

$$C_6H_5NH_2 + ClC_6H_3(NO_2)_2 = C_6H_5NHC_6H_3(NO_2) + HCl.$$

Vf. hat die nach DRP. 106510 (KALLE & Co. in Biebrich) dargestellte *Dinitrochlorbenzoësäure*, F. 199—200°, zur Darst. neuer Diphenylaminderivate benutzt. Diese S. macht Essigsäure aus ihren Salzen frei und giebt gut krystallisierende Alkalisalze. Durch überschüssiges Alkali, bezw. NH_3, wird das Chloratom leicht gegen Hydroxyl,

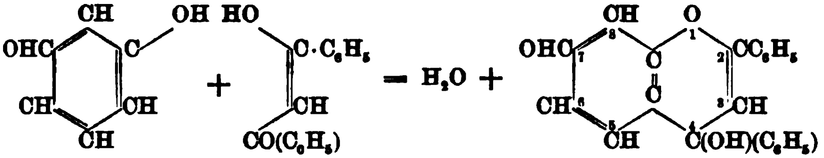
bezw. die Amidgruppe ausgetauscht. Durch längeres Kochen mit überschüssigem NH_3 wird 3,5-Dinitro-2-aminobenzoësäure (F. 265°) (SALKOWSKI, LIEBIG's Ann. 173. 45) gebildet, beim Kochen mit 2 Mol. NaOH entsteht 3,5-Dinitrosalicylsäure (F. 173°) (HÜBNER, LIEBIG's Ann. 195. 45). Die Konstitution der S. ist demnach $(NO_2)_2^{3,5}Cl^1$. *Dinitrochlorbenzoësäureäthylester*, F. 54° (aus Lg.).

Kondensationsprodukte. *o-p-Dinitrodiphenylamincarbonsäure*, $COOH(NO_2)_2 \cdot C_6H_2—NH—C_6H_5$. B. 6,1 g Dinitrochlorbenzoësäure und 2,3 g Anilin werden mit 7 g Natriumacetat in wss.-alkoh. Lsg. 2 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Gelbe Nädelchen (aus verd. A.). F. 214°. L. in heißem A. und Eg.; wl. in W., Ä., Chlf.; unl. in CS_2 und Lg. Das Na-Salz bildet dunkelgelbe, verfilzte Nädelchen, l. in W. K-Salz, rote Nädelchen, wl. in kaltem W. Ca-Salz, orangegelbe Täfelchen. Ba-Salz, gelbe Tafeln. NH_4-Salz, rote, monokline (v. LANG) Prismen. Ag-Salz, gelber Nd. *Acetylderivat*. Gelbe Nädelchen, F. 209—210°, wl. in W., ll. in A. *Benzoylderivat*. Mkr. Nädelchen, F. 120—121°. Wird das Kondensationsprod. mit der zehnfachen Menge konz. H_2SO_4 behandelt, so entsteht *Dinitroakridon*, $(NO_2)_2C_6H_2{<}{}^{NH}_{CO}{>}C_6H_4$, glänzende, kleine Schuppen (aus Pyridin), die bei 300° noch nicht schmelzen, ll. in Pyridin, wl. in siedendem Eg. u. A.; unl. in Ä., CS_2, Lg. — *o-p-Dinitro-p-oxydiphenylamincarbonsäure*, $COOH(NO_2)_2C_6H_2—NH—C_6H_4(OH)$, 12,3 g Chlordinitrobenzoësäure, 5,2 g Amidophenol, 7 g Natriumacetat werden in wss., alkoh. Lösung $^3/_4$ Stdn. unter Rückfluß gekocht. Glänzende, dunkelrote Nadeln (aus W.), F. 103°, ll. in A., Ä., Eg.; l. in viel heißem W.; unl. in CS_2. Na-Salz, mkr., rote Nadeln, ll. in W. K-Salz, rote Nadeln, ll. in W. NH_4-Salz, rote, sechsseitige Täfelchen. Ba-Salz, rote Nadeln, zerfließlich. NH_4-Salz, giebt in wss. Lsg. mit $AgNO_3$ Silberspiegel. *Acetylderivat*, rote Nadeln (aus W.). F. 97—99°. *Benzoylderivat*, rosagelbe Nädelchen (aus W.), F. 123°. — *o-p-Dinitrophenyl-α-naphtylamincarbonsäure*, $COOH \cdot (NO_2)_2 \cdot C_6H_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. B. 6,1 g Dinitrochlorbenzoësäure, 3,5 g α-Naphtylamin, 7 g Natriumacetat werden in wss.-alkoh Lsg. auf dem Wasserbade erwärmt, so lange Geruch nach α-Naphtylamin wahrnehmbar ist. Rote, glänzende Nadeln (aus verd. A.), F. 150—151°, ll. in A. u. Eg.; wl. in W., Ä., Chlf.; unl. in CS_2, Bzl., Lg. Na-Salz, orangerote Tafeln; K-Salz, orangerote Nadeln; NH_4-Salz, mkr. Nädelchen, giebt in wss. Lsg. mit $AgNO_3$ Ag-Salz als orangegelben, krystallinischen Nd. Ca-Salz, dunkelbraunviolette Nädelchen, wl. in W.; Ba-Salz, dunkelbraunviolette Nädelchen, wl. in W. Das Prod. giebt sowohl eine Acetyl- als auch eine Benzoylverbindung. — *o-p-Dinitrophenyl-β-naphtylamincarbonsäure*, $COOH \cdot (NO_2)_2C_6H_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. B. 6,1 g Dinitrochlorbenzoësäure, 3,5 g β-Naphtylamin, 7 g Natriumacetat werden in wss.-alkoh. Lsg. $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Mkr., orangerote Nadeln (aus verd. A.), F. 238—239°, ll. in A. und Eg., wl. in W., Ä., Chlf., unl. in Lg. Na-, K-, NH_4-Salze, orangerote Tafeln; Ag-Salz gelber, krystallinischer Nd., der sich beim Kochen rötet; Ba- und Ca-Salze, dunkelrote Nädelchen. Acetylverb., ll. in A., unl. in W.; Benzoylverb., orangegelbe Nädelchen, F. oberhalb 300°. Bei der Behandlung mit konz. H_2SO_4 entsteht analog wie beim Anilinkondensationsprod. ein *Dinitronaphtakridin*. — *o-p-Dinitrodiphenylamindicarbonsäure*, $(COOH)(NO_2)_2C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_4(COOH)$. B. 6,1 g Dinitrochlorbenzoësäure, 3,7 g Anthranilsäure, 10,2 g Natriumacetat werden in wss. Lsg. eine Stunde lang gekocht. Gelbbraune Nadeln (aus verd. A.), beginnt im Kapillarrohr bei 135° zu sintern, bei 153° zu schmelzen u. ist bei 159° völlig geschmolzen, ll. in A., Eg. und h. W.; wl. in k. W., Bzl., Chlf., CS_2; unl. in Lg. Alkalisalze, ll. in W. und krystallisieren schlecht; Ca- und Ba-Salze, wl. in Wasser. Acetylprod., gelbe Nadeln (aus Eg.), F. 254—255°. (Monatshefte f. Chemie 22. 385—97. 28/6. [21/3.*] Lab. d. technolog. Gewerbemuseums Wien.)

ALEXANDER.

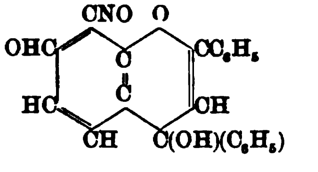
Carl Bülow u. **Walther von Sicherer**, *Über Derivate des [1,4-Benzopyranols], der Muttersubstanz einer neuen Klasse von Farbstoffen.* III. Aus den bisher mitgeteilten diesbezüglichen Unterss. (vergl. Bülow u. Wagner, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 1189. 1782; C. **1901**. I. 1326; II. 309) folgern Vff., dafs, wo immer ein 1,3-Diketon mit geeigneten Phenolen kondensiert wird, der Zusammenschlufs — wenn möglich — in der Weise erfolgt, dafs das Kohlenstoffatom 4 mit dem ihm benachbarten aliphatischen durch doppelte Bindung verkettet ist. Vff. suchten nun festzustellen, ob die Anhydridbildung auch dann eintritt, wenn ein zur Wasserabspaltung geeigneter aliphatischer Rest *nicht* vorhanden ist. Zu diesem Zweck kondensierten sie das Dibenzoylmethan in essigsaurer Lsg. mit 1,3-Dioxybenzol unter Einw. gasförmiger HCl. Dabei entstand gemäfs der Gleichung:

I.



das *2,4-Diphenyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol]*, d. h. ein von den früher auf analoge Weise erhaltenen Verbb. verschiedener Körper, dadurch charakterisiert, dafs in ihm die Hydroxylgruppe des Pyranolkernes intakt vorhanden ist. Dieses Hydroxyl am Kohlenstoffatom 4 des neuen Pyranolderivats ähnelt weit mehr dem carbinolischen, als dem phenolischen Hydroxyl. So läfst es sich bei Behandlung des 2,4-Diphenyl-7-oxy-[1,4-benzopyranols] mit HCl unter Druck durch Chlor ersetzen, ferner nimmt der Pyranolkomplex ohne jede Schwierigkeit schon nach der Schotten-Baumann'schen Methode zwei Acetyl-, bezw. Benzoylreste auf, von denen einer sich wiederum besonders leicht abspalten läfst. — Ebenso wie die von Bülow und Wagner (l. c.) beschriebenen Benzopyranolderivate bildet auch der neue Körper mit starken SS. mehr oder weniger beständige salzartige Verbb., die bei Behandlung mit viel W. in ihre Komponenten zerfallen; ihre Substitutionsprodd. zeigen kein solches Verhalten gegen SS. oder nur in sehr geringem Mafse. Analoge Eigenschaften zeigen auch die Säureadditionsprodd. der Pflanzenfarbstoffe der Flavongruppe, sowie die entsprechenden Verbb. des *Hämateïns* und *Brasileïns*. Bei Einw. 15—20%iger KOH auf das 2,4-Diphenyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol] entstehen fast quantitativ *Acetophenon* und *Benzoresorcin* neben geringen Mengen von Benzoësäure. Mit Brom liefert das neue Pyranol ein *Dibromid*, das die Bromatome wahrscheinlich zwischen C_3 und C_8 enthält, und das, ebenso wie das durch Reduktion gewonnene *2,4-Diphenyl-7-oxybenzopyran*, zum Unterschied von den anderen neu dargestellten Verbb., in konz. schwefelsaurer Lsg. nicht fluoresziert. Bei Einw. von $NaNO_2$ auf die eisessigsaure Lsg. des 2,4-Diphenyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol]-chlorhydrats entsteht eine *Nitrosoverbindung*, der, da die p-Stellung zum Hydroxyl nicht frei ist u. von den o-Kohlenstoffatomen 6 u. 8, das erstere als ein *β*-Atom ausscheidet, die nebenstehende Formel II. zukommt. — Die Unterss. werden von Bülow und Mitarbeitern nach verschiedenen Richtungen hin, insbesondere auch behufs Synthese von Hämatoxylin und Brasilin, fortgesetzt, und bittet daher Bülow, ihm dieses Gebiet noch einige Zeit zu überlassen.

II.



Experimenteller Teil. Das *Dibenzoylmethan* erhielten Vff. aus Acetophenon und Benzoësäureäthylester durch Kondensation mit alkoh. Kali (vergl. W. Beyme, Inaug.-Dissert.: Über Methyldibenzoylmethan, Leipzig) in einer Ausbeute von 75%,

während sie nach der Vorschrift von CLAISEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. 20. 966) selten mehr als 50% des angewandten Ketons gewannen. — Kondensationsprodukt aus Resorcin u. Dibenzoylmethan, das *2,4-Diphenyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol]-chlorhydrat*, $C_{21}H_{16}O_3 \cdot HCl + 2H_2O$. B. In eine abgekühlte Lsg. von 6 g Resorcin und 12 g Dibenzoylmethan in 50 ccm Eg. leitet man unter guter Kühlung trockenes HCl-Gas, saugt nach 2—4 Stunden die event. erst beim Reiben mit dem Glasstabe sich abscheidende Krystallmasse ab und wäscht mit wenig, HCl-haltigem, A.-Ä.-Gemisch, zuletzt mit Ä. Aus Eg. oder besser aus HCl-haltigem 50%ig. A. gelborange bis orange gefärbte, ziemlich grofse derbere Nadeln, über 200° sich dunkler färbend ohne bestimmten F., l. in h. A. und Chlf., sll. in HCl-haltigem W., wl. in Eg., unl. in Ä. und Lg. Wird aus seiner tief braunrot gefärbten Lsg. in verd. Laugen durch CO_2 ausgefällt. Die schwach gelb gefärbte Lsg. in konz. H_2SO_4 zeigt intensive gelbgrüne Fluoreszenz. Kaliumpermanganat oder Ferricyankalium zerstören es in alkal. Lsg. fast augenblicklich. In wenig HCl-haltigem W. gel., zerfällt das Chlorhydrat bei starker Verdünnung fast vollständig in Base und HCl. Auch an der Luft, im evakuierten Exsikkator über H_2SO_4, sowie beim Erhitzen auf nur 80° verwandelt es sich unter teilweiser HCl-Abspaltung in ein gelbes Pulver, das, bei höherer Temperatur getrocknet, an der Luft u. auch beim Umkrystallisieren aus 99%ig., HCl-haltigem Eg. unter Aufnahme von 2 Mol. W. das Chlorhydrat zurückbildet. Die *freie Farbstoffbase* selbst $C_{21}H_{16}O_3$ (Formel I.) erhält man aus der sauren Lsg. des Chlorhydrats mittels überschüssigem Natriumacetat zunächst amorph, dann nach mehrtägigem Stehen in Form feiner, rubinroter Nädelchen, im Kapillarröhrchen bei 250—260° sich zers., swl. in W., zll. in organischen Solvenzien, aufser in Lg. — Spaltung des Chlorhydrats mittels 10%iger KOH ergab *Acetophenon*, identifiziert durch sein *p-Nitrophenylhydrazonderivat*, $C_{14}H_{13}O_2N_3$, F. 184—184,5°, *Benzoresorcin*, $C_{13}H_{10}O_3$, F. 144°, charakterisiert durch sein *Dibenzoylderivat*, und geringe Mengen von wahrscheinlich durch Spaltung des Benzoresorcins entstandener *Benzoësäure*. Schwefelsäureadditionsprod., $C_{21}H_{16}O_3 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$. B. Aus der alkoh. Lsg. des entsprechenden Chlorhydrats mittels alkoh. H_2SO_4. Aus, eine Spur H_2SO_4 enthaltendem A. orangerote lange dünne, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die mit viel W., langsamer als das Chlorhydrat, in ihre Komponenten zerfallen, im Exsikkator ebenfalls ein gelbes Pulver liefern, das, auf 90° erhitzt, völlig sein Krystallw. verliert. Pikrinsäureadditionsprod., $C_{21}H_{16}O_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$. B. Aus der wss. HCl-haltigen Lsg. des Chlorhydrats mittels der äquivalenten Menge Pikrinsäure (1 : 30) in der Siedehitze. Aus angesäuertem A. gelbe Nädelchen, unl. in W. und Ä., im Kapillarrohr bei 200° sich schwärzend und bei etwa 260° sich zers. — Platinchlorwasserstoffsäureadditionsprod., $(C_{21}H_{16}O_3)_2H_2PtCl_6$. B. Auf vorsichtigen Zusatz der berechneten Menge $PtCl_4$ zu der angesäuerten, wss., sd. Lsg. des Chlorhydrats. Citronengelbe, spiefsige Nadeln, unl. in k. W. und Ä., wl. in A. und Chlf., von 200° an, plötzlich aber bei 235° sich unter Aufschäumen zers. Goldchlorwasserstoffsäureadditionsprod., $C_{21}H_{16}O_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. B. Aus der sd. salzsauren Lsg. des Chlorhydrats mittels $AuCl_3$. Aus A. rote, viereckige Täfelchen, F. 236° unter Zers. — *Diacetylverb.*, $C_{25}H_{20}O_5$. B. Man kocht 5 g des Chlorhydrats und 5 g geschm. Natriumacetat mit 10 g Eg. und etwas mehr als der berechneten Menge Acetanhydrid 15—20 Minuten am Rückflufskühler und versetzt vorsichtig mit W. Feine rote, stark verfilzte Nadeln, F. 110—112° unter Zers., l. in A. und Eg., unl. in W. und Laugen; die gelb gefärbte Lsg. in konz. H_2SO_4 zeigt grüne Fluoreszenz. — *Monoacetylverb.*, $C_{21}H_{15}O_3 \cdot COCH_3$. B. Aus der Diacetylverb. bei schnellem Erhitzen mit verd. H_2SO_4 bis zum eben beginnenden Sieden. Aus verd. A. feine rote, zu Büscheln vereinigte Nädelchen, F. 119°, ll. in Laugen; die schwach gelb gefärbte Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresziert grün. Giebt bei Behandlung mit Benzoylchlorid in alkal. Lsg. das entsprechende *Acetylbenzoylderivat*, kleine derbere Nadeln aus A., unl. in Alkali. — *Dibenzoylderivat*, $C_{35}H_{24}O_5$. B. Man

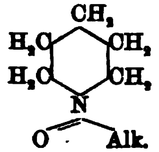
versetzt eine Lsg. von 2 g des Chlorhydrats in einer 3 Atomgew. Natrium entsprechenden 5%ig. methylalkoh. NaOH unter Kühlung und Durchschütteln tropfenweise mit etwas mehr als 2 Mol. Benzoylchlorid, giebt W. bis zur eben auftretenden Trübung hinzu und filtriert. Ziemlich große, tief rubinrote, prismatische Krystalle, die im auffallenden Licht einen goldiggrünglänzenden Schimmer zeigen, und von 110° an sich zers.; unl. in W. und Alkalien, zll. in sd. A., Eg. und Aceton; die gelbliche Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresziert grün. — *Dimethyläther*, $C_{23}H_{20}O_3$. B. Man erhitzt eine Lsg. von 1,5 g des Chlorhydrats in 5,4 g 5% metallisches Natrium enthaltendem Methylalkohol mit etwas mehr als der berechneten Menge (2 Mol.) Jodmethyl etwa 2 Stunden am Rückflußkühler, filtriert heiß, saugt die ausgeschiedenen Krystalle ab, die man mehrmals mit W. u. dann mit einem Gemisch von Methylalkohol u. einer wss. Lsg. von schwefliger S. wäscht. Aus Methylalkohol rein weißglänzende Nadeln, F. 104°, die am Licht und an der Luft sich gelblich färben; sll. in CS_2, Chlf. und Bzl., wl. in A. und Ä., unl. in W. und Alkalien. Die fast farblose Lsg. in konz. H_2SO_4 zeigt eine sehr lebhafte gelbgrüne, „phosphoreszierende" Fluoreszenz; ähnlich fluoresziert die eisessigsaure, aber nur schwach die alkoh. Lsg. — *Dibromderivat*, $C_{21}H_{16}O_3 \cdot Br_2$. *(2,3-Dibrom-2,4-diphenyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol]* (?)] B. Bei langsamem Durchleiten von trockenem Bromdampf durch eine Lsg. des Chlorhydrats in Eg. Aus Eg. Prismen, aus einem Gemisch gleicher Volume A. + Eg. kleine, braunrote Spieße, bei auffallendem Lichte von grünlichem Metallglanz, über 240° sich zers., ll. in verd. Alkali mit braunroter Farbe, unl. in Ä., wl. in Eg., ll. in sd. A. Liefert beim Kochen in Eg. mit Zinkstaub bis zum Farbloswerden ein amorphes, schwach fleischfarbenes, bromfreies *Reduktionsprod.* — *Nitrosoderivat*, $C_{21}H_{15}O_3 \cdot NO$. Aus der Eg.-Lsg. des Chlorhydrats durch vorsichtiges Hinzufügen von einer 1 Mol. $NaNO_2$ entsprechenden Menge einer 20%ig. $NaNO_2$-Lsg. nach längerem Stehen in Eis oder auf Zusatz von W. Aus 50%ig. A. scharlachrote Nädelchen, bei 135° erweichend, bei 158° geschm., fast unl. in W., ll. in A. und Eg., l. in verdd. Alkalien mit rotgelber Farbe und daraus durch CO_2 wieder fällbar. Die gelbe, schwefelsaure Lsg. fluoresziert schwach grünlich. Zeigt die LIEBERMANN'sche Nitrosork.

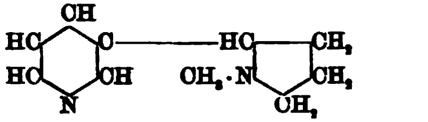
Einw. von HCl unter Druck auf das 2,4-Diphenyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol]chlorhydrat. Beim 6-stündigem Erhitzen von 2 g des Chlorhydrats mit 25 ccm reiner HCl, D. 1,195, im Rohr auf 110—120° entsteht ein Prod., aus salzsäurehaltigem A. ockergelbe, starkglänzende Spieße, bei 120° sich orangerot färbend und bei 140—170° geschmolzen, beim Aufbewahren unter HCl-Abspaltung sich zers., das Vf. auf Grund seiner Eigenschaften, z. B. der Leichtlöslichkeit in verdd. Alkalien, als eine Verb. der Formel $C_{21}H_{15}O_2Cl \cdot HCl$, d. h. als eine *Chlorwasserstoffsäureester-Salzsäureaddition* ansieht, die das Chlor an Stelle der alkoh. Hydroxylgruppe im Pyranolring enthält. — **Reduktion des 2,4-Diphenyl-7-oxy-[1,4-benzopyranols].** Eine Lsg. von 2 g des Chlorhydrats in 90%ig. Essigsäure kocht man nach Zusatz von Zinkstaub so lange, bis die fast wasserhell gewordene Lsg. sich auch beim Stehen an der Luft nicht mehr färbt. Hört man früher auf, so verhält sich die Fl. wie eine Küpe, d. h. unter Aufnahme von Luftsauerstoff nimmt die Fl., langsam von oben nach unten fortschreitend, wieder die ursprüngliche Farbe an. Die neue Verb. — Vf. zieht zum Vergleich die analogen Leukobasen der Triphenylmethanfarbstoffe heran — enthält anscheinend ein Wasserstoffatom, an Stelle der carbinolischen OH-Gruppe der Farbstoffbase, doch ließ sich dieses Reduktionsprod. wegen seiner leichten Oxydierbarkeit nicht fassen. Läßt man aber noch ein bis zwei Stunden länger Zinkstaub auf die essigsaure Pyranlsg. wirken, so hört die Küpenbildung auf. Man filtriert und gießt vorsichtig in viel schweflige S. enthaltendes k. W. Das so gewonnene *2,4-Diphenyl-7-oxybenzodihydropyran*, $C_{21}H_{18}O_2$, bildet ein weißes, amorphes, stark elektrisches Pulver, bei 142° sich intensiv rötend und von 150° an zusammensinternd, ll. in organischen Solvenzien und in verdd. Alkalien, aus denen es durch CO_2 wieder

gefällt wird. HgO und PbO_2 verwandeln unter geeigneten Bedingungen die Leukobase wieder in Farbstoff. Ihr *Monoacetylprod.* $C_{23}H_{20}O_3$ entsteht, a. aus dem eben beschriebenen Pyran (0,5 g) durch dreistündiges Kochen mit 10 ccm Acetanhydrid unter Zusatz einer kleinen Menge Zinkstaub und b. aus dem Chlorhydrat des Pyranols (2 g) in 20 ccm Eg. durch 6-stündiges Kochen mit 50 ccm Acetanhydrid und genügend Zinkstaub. Schwach gelb gefärbter, amorpher Nd., ll. in den meisten organischen Solvenzien, unl. in W. und verdd. Alkalien, F. 112—115°; die gelbe konz. H_2SO_4-Lsg. fluoresziert nicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2368—85. 20/7. [28/6.] Tübingen. Chem. Univ.-Inst.) Roth.

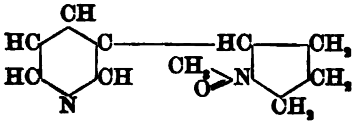
Arthur Marcuse und **Richard Wolffenstein**, *Zur Kenntnis des Wasserstoffsuperoxyds.* Vermischt man 2,5 g *Lupetidin*, $(CH_3)_2^{\alpha-\alpha'}C_5H_8N$, mit 1,25 g 30%iger wss. Wasserstoffsuperoxydlsg., so fällt die *Verbindung* $2C_7H_{15}N \cdot H_2O_2$ als dichter Krystallbrei nieder. Aus Ä. umkrystallisiert, schm. der Körper bei 69—70°; er ist ein Analogon des Ammoniumhyperoxyds, $(NH_4)_2O_2 \cdot H_2O_2$, von Melikoff und Pissarjewski (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 446; C. **98**. I. 233), welches allerdings nur unterhalb —20° beständig ist. — Das Wasserstoffsuperoxyd tritt in dem Lupetidinsalz als zweibasische S. auf (vgl. Wolffenstein, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 3311); dem entspricht auch die saure Rk., welche reine wss. H_2O_2-Lsgg. zeigen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2430—32. 20/7. [9/7.] Chem. Lab. der Techn. Hochschule Berlin.) Stelzner.

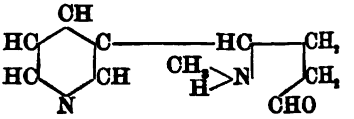
Martin Auerbach u. **Richard Wolffenstein**, *Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf tertiäre Basen.* (II. Mitteilung; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2507; C. **99**. II. 774.) Bei der Einw. von H_2O_2 auf tertiäre alkylierte Piperidinbasen entstehen, wie bekannt, Alkylpiperidin-N-oxyde (I.), während Pyridin von H_2O_2 nicht verändert wird. Das *Nikotin* (II.) sollte deshalb bei der Oxydation mit H_2O_2 das

I. 

II. 

Nikotinoxyd (III.) liefern, falls sich tertiäre Pyrrolidinbasen den entsprechenden Piperidinen analog verhielten. Letzteres ist in der That der Fall: Das von Pinner u. Wolffenstein (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 63; **25**. 1428) aus Nikotin, $C_{10}H_{14}N_2$, und H_2O_2 bereitete „*Oxynikotin*“, $C_{10}H_{14}ON_2$, dem Pinner (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 460) die Formel des Aminoaldehyds IV.) zugesprochen hat, erwies sich durch

III. 

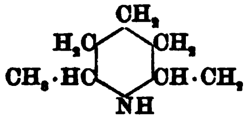
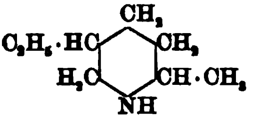
IV. 

sein gesamtes Verhalten, seine leichte Reduktion mit SO_2 und N_2O_3 zu Nikotin und das Versagen aller Aldehydreaktionen als Nikotinoxyd (III.). — Im Gegensatz zu den tertiären Piperidin-, Anilin- und aliphatischen Basen reagieren *α*- u. *β-Dimethylnaphtylamin*, $C_{10}H_7 \cdot N(CH_3)_2$ (Kp_{13}. 139—140°, bezw. F. 46°, Kp_{20}. 160—162°), nicht mit H_2O_2 unter B. von *N*-Oxyden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2411—15. 20/7. [10/7.] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule Berlin.) Stelzner.

W. Hohenemser und **R. Wolffenstein**, *Zur Stereochemie der Piperidinreihe.* (II. Mitteilung; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2520; C. **99**. II. 775). Das Drehungsvermögen der Piperidine wird durch den Eintritt von Alkylen verschiedenartig be-

einflufst je nach dem Ort, an welchem dieser Eintritt erfolgt. Tritt die Alkylgruppe an den Stickstoff, so steigt das molekulare Drehungsvermögen um so mehr, je gröfser der Alkylrest ist: *N-Methylconiin*, $[M]_D = 114,67°$; *N-Isoamylconiin*, $[M]_D = 148,02°$. — Umgekehrt wird das Drehungsvermögen mit wachsender Gröfse des eintretenden Alkyls geringer, wenn dieses sich mit dem α-Kohlenstoffatom verbindet: *α-Methylpiperidin*, $[M]_D = 36,5°$; α-Propylpiperidin $[M]_D = 19,94°$. — Beim Vertauschen der am Stickstoff u. α-Kohlenstoffatom haftenden Substituenten ändert sich demzufolge das Drehungsvermögen: *α-Propyl-N-methylpiperidin*, $[M]_D = 114,67°$; *α-Methyl-N-propylpiperidin*, $[M]_D = 141,4°$. — Durch Überführung sekundärer Piperidine in tertiäre vergröfsert sich das Drehungsvermögen sehr bedeutend: *Coniin*, $[M]_D = 19,94°$; *N-Methylconiin*, $[M]_D = 114,67°$. — Diese Verhältnisse wurden analog wie l. c. beim α-Pipekolin, jetzt beim *Coniin (α-Propylpiperidin)*, $C_5H_{10}N \cdot C_3H_7$, näher untersucht. Die Base wurde aus dem käuflichen, etwas Conicein enthaltenden Präparat, durch wiederholte Überführung in das *d*-Tartrat rein gewonnen ($[\alpha]_D = 15,7°$). Die Einführung der Alkylreste geschah durch 14-stündiges Erhitzen des Coniins mit den Alkylbromiden und etwas festem Kali auf ca. 170°. — Die neuen N-Alkylconiine sind farblose, dem Coniin ähnlich riechende Fll. von stark basischem Charakter, deren *d*-Tartrate, im Gegensatz zum Coniin-*d*-tartrat, nicht krystallinisch zu erhalten waren. — *N-Äthylconiin*, $C_{10}H_{21}N$, Kp_{755}. 187—188°; D^{21}. 0,8398; $[\alpha]_D = 75,62°$; $[M]_D = 117,21°$. — Chlorhydrat, F. 111°. — Bromhydrat, F. 163°. — Pt-Doppelsalz, F. 110—111°. — Au-Salz, F. 85—86°. — *N-Propylconiin*, $C_{11}H_{23}N$. Kp_{764-5}. 207—208°; D^{18}. 0,8423; $[\alpha]_D = 76,21°$; $[M]_D = 128,80°$. — Chlorhydrat, F. 144°. — Bromhydrat, F. 186°. — Pt-Salz, F. 172—173°. — Au-Salz, F. 103—104°. — Pikrat, F. 60°. — *N-Isoamylconiin*, $C_{13}H_{27}N$. $Kp_{773,4}$. 238—240°; $D^{23,5}$. 0,8352; $[\alpha]_D = 75,14°$; $[M]_D = 148,02°$. — Das Chlorhydrat zerfliefst an der Luft. — Bromhydrat, F. 132,5°. — Au-Salz, F. 97 bis 98°. — Pikrat, F. 66,5°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2420—23. 20/7. [9/7.] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule. Berlin.) STELZNER.

Arthur Marcuse u. **R. Wolffenstein**, *Zur Stereochemie der Piperidinreihe.* (II. Mitteilung.) Wie die Vff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2525; C. **99**. II. 776) gezeigt haben, ist die Isomerie des *α-α'-Lupetidins* und *-Isolupetidins* (I.) stereochemischer Art (*cis-* u. *trans*-Form). Es wurde nun gefunden, dafs die beiden Basen mit Benzolsulfochlorid und Benzoylchlorid verschieden leicht reagieren, während sie im Verhalten gegen Phenylcyanat und Phenylsenföl keine Unterschiede erkennen lassen. Beim *Copellidin* und *Isocopellidin* (II.) übt die *cis-* oder *trans*-Stellung der

I.  II. 

Alkyle auf die Rk.-Fähigkeit des N-Atoms keinen Einflufs aus. — α-α'-Lupetidin reagierte bei Ggw. von Natronlauge oder Na-Acetat mit Benzolsulfochlorid überhaupt nicht, und auch bei Anwendung von Kalilauge bildeten sich nur sehr kleine Mengen der *Benzolsulfoverb.* $C_{13}H_{19}O_2NS$, vom F. 50°. — Isolupetidin gab dagegen bei Ggw. von Natronlauge innerhalb einiger Minuten, bei Ggw. von Kalilauge sofort eine *Benzolsulfoverb.* vom F. 65°. — Andererseits reagierte das Lupetidin mit Benzoylchlorid sehr rasch, die Isoverb. erst nach einigen Stunden; die *Benzoylverbindungen* $C_{14}H_{19}ON$, schm. bei 111°, bezw. 84°. — *Lupetidylphenylharnstoff*, $(CH_3)_2C_5H_8N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus Lupetidin u. Phenylcyanat in Bzl.; Krystalle; F. 147°; zu 0,86 % in W. von 15° l. — *Isolupetidylphenylharnstoff*, $C_{14}H_{20}ON_2$. Krystalle aus Bzl.; F. 102°; in W. von 15° zu 12,6 % l. — *Lupetidylphenylthioharnstoff*, $(CH_3)_2C_5H_8N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus der Base u. Phenylsenföl in Lg.; 83—84°. — Der *Isolupetidylphenyl-*

thioharnstoff, $C_{14}H_{20}N_2S$, schm. bei 112—113°. — Die *Benzolsulfoverb. des Copellidins*, $(CH_3)(C_3H_5)C_5H_8N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$, ist ein schweres Öl; das Derivat des *Isocopellidins*, $C_{14}H_{21}O_2NS$, schm. bei 65°. — Die *Benzoylverbb.*, $C_{15}H_{21}ON$, beider Basen blieben ölig. — *Isocopellidylphenylharnstoff*, $(CH_3)(C_2H_5)C_5H_8N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, aus Isocopellidin und Phenylcyanat in Bzl.; F. 232—233°. — *d*-Copellidin (Kp. 161°; $[\alpha]_D = +34°28'$) gab mit Phenylcyanat in Bzl. einen weißen Nd. vom F. 97—98°; als dieser *Copellidylphenylharnstoff*, $C_{15}H_{22}ON_2$, aus Bzl. umkrystallisiert wurde, lagerte er sich teilweise in das Derivat des Isocopellidins um. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2426—30. 20/7. [9/7.] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule. Berlin.) STELZNER.

A. Eibner, *Berichtigung bezüglich o-Toluchinaldin.* Die Angaben PELTZER's (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3460; C. **1901**. I. 109) über Eigenschaften und Analyse des *o-Toluchinaldinpikrats* sind unrichtig; das Salz krystallisiert aus Chlf.-A. in goldgelben Nadeln oder Prismen vom F. 180° und entspricht der Formel $C_{17}H_{14}O_7N_4$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2450. 20/7. [8/7.].) STELZNER.

Hugo Voswinckel, *Über Derivate des Triazans* (III. Mitteilung; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2481. [2770]; **33**. 2794; C. **99**. II. 766. [914]; **1900**. II. 1123). Das *p-Chlorphenylmethyloxycyklomethylentriazan* (I.) wird von $SnCl_2$ + HCl in A. zum *p-Chlorphenylmethylcyklomethylentriazan* (II.) reduziert. Die freie Base ist ein leicht

I. $Cl\cdot C_6H_4\cdot N{<}{N\cdot OH \atop NH}{>}CH\cdot CH_3$ II. $Cl\cdot C_6H_4\cdot N{<}{NH \atop NH}{>}CH\cdot CH_3$

zers. Öl; ihr Chlorhydrat, $C_8H_{10}N_3Cl\cdot HCl$, scheidet sich aus wenig A. + Aceton auf Zusatz von Ä. in Prismen ab, welche bei 100° 1 Mol. A. verlieren und bei 197° schm. — Von Schwefelammonium wird die Verb. I. zu *p-Chlorphenylhydrazin*, $Cl\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH_2$, reduziert. — Verss., das hypothetische Phenyltriazan, $NH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot NH_2$, durch Reduktion von *Nitrosophenylhydrazin*, $C_6H_5\cdot N(NO)\cdot NH_2$, zu gewinnen, schlugen fehl; teils trat unter N-Entw. Zers. ein, teils wurde Anilin oder Phenylhydrazin erhalten; die Anwendung von K-Sulfit, bezw. Sulfitlauge ergab *Phenylhydrazinsulfosäure*, $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot SO_3H$. — Auch mit in der NH_2-Gruppe acylierten Nitrosophenylhydrazinen (vgl. WOHL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2759; C. **1900**. II. 960) waren bisher keine Erfolge zu erzielen. — *Benzoylphenylnitrosohydrazin*, $C_6H_5\cdot N(NO)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$, durch Nitrosieren von in A. suspendiertem Benzoylphenylhydrazin erhalten; Nädelchen aus A. + W.; F. 110°; zers. sich in offenen Gefäßen erst nach einigen Wochen, in geschlossenen Gefäßen dagegen sehr schnell; l. in wss. Ammoniak, sowie fixen Alkalien und aus diesen Lsgg. durch Sß. wieder unverändert fällbar; zeigt die LIEBERMANN'sche Rk.; l. sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv karmoisinroter Färbung, welche auf Zusatz von W. verschwindet. — Die Nitrosierung von phenylhydrazinsulfosaurem K führte zur *Phenylnitrosohydrazinsulfosäure*, $C_6H_5\cdot N(NO)\cdot NH\cdot SO_3H$, deren K-Salz, $C_6H_6O_4N_3SK$, sich nicht ohne Zers. umkrystallisieren ließ und bei 250° verkohlte, ohne zu schmelzen; gab mit Phenol + Schwefelsäure eine intensive Blaufärbung, welche auf Zusatz von W. verschwand; die Sulfogruppe ist sehr leicht, schon durch Kochen mit W., abspaltbar. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2349—54. 20/7. [9/7.] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule. Berlin.) STELZNER.

Physiologische Chemie.

Lucien Geschwind, *Zuckerführende Pflanzen.* Vf. stellt in ausführlicher Abhandlung die bisherigen Kenntnisse über die zuckerführenden Pflanzen zusammen, die sich in solche ohne industrielle Verwendung (Mohrrüben, Melonen, Gurken, Kürbis,

Aloë etc.), mit beschränkter Verwendung (Palmenarten, Zuckermais, Moorhirse, Zuckerahorn) und in solche mit Grofsindustrie trennen lassen (Zuckerrohr u. -rüben), und behandelt bei der 2., und besonders ausführlich bei der 3. Gruppe, Gewinnung des Zuckers, Zus. des Zuckersaftes, die Bestandteile der einzelnen Pflanzen, Einflufs der Düngung, Fortpflanzung und Samengewinnung, die Verteilung des Zuckers in den Pflanzenteilen und speziell bei den Rüben die bisherigen Hypothesen über B. u. Ablagerung des Zuckers in den Pflanzen. (Ann. agronomiques **26**. 383; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **30**. 550—60. 26/7. Ref. Wrampelmeyer.) Mach.

L. van Itallie, *Untersuchungen über Styrax.* Der beim Extrahieren von Styrax mit Ä. hinterbleibende Rest enthält, aufser mechanisch beigemengten Pflanzenfragmenten etwas Vanillin u. einen phlobaphenartigen Körper, der beim Schmelzen mit Kali Phenol, Essigsäure, Phloroglucin und Protocatechusäure liefert. Die Ä.-Lsg. enthält Kanneelsäure, Vanillin, Kanneelsäureäthylester, Kanneelsäurephenylpropylester und Styracin (Kanneelsäureester des Kanneelalkohols), aufserdem Harze in gröfserer Menge, aus denen Kanneelsäure und Resinol abgeschieden werden konnte. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **13**. 193—204. Juli.) Muhlert.

J. B. Nagelvoort, *Colchicin in Flores Colchici autumnalis L.* Im Besitz einer gröfseren Menge frischer Blüten von Colchicum autumnale bestimmte Vf. den Gehalt derselben an Colchicin zu 0,1 °/₀₀. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **13**. 206—7.) Muhlert.

Rich. Otto, *Reifestudien bei Äpfeln.* Im Anschlufs an frühere Studien (S. 361) untersuchte Vf. Äpfel desselben Baumes (Grofse Kasseler Ränette) fortlaufend während die Reifezeit am Baum u. beim Lagern und gelangt zu folgenden Ergebnissen: Der Gehalt der frischen Äpfel an W. nimmt vom unreifen nach dem reifen Zustande ab, die Trockensubstanz zu. Die in unreifen Äpfeln bis zu ca. 4°/₀ vorhandene Stärke nimmt zuerst langsam, später schneller bis zum völligen Verschwinden bei den reifen Äpfeln ab. Die Asche der Trockensubstanz nimmt mit Reife und Lager ab. Die Cellulose bleibt in der ersten Zeit des Reifens konstant. Die N-Substanz nimmt beim Reifen zu, beim Lagern ab. In den Mosten zeigen konstante Zunahme beim Reifen und Lagern der Äpfel die D., der nach Öchsle bestimmte Zucker, der nach Allihn ermittelte, durchgängig 0,7—0,9°/₀ niedriger liegende Gesamtzucker, Traubenzucker und Extrakt. Der Rohrzucker nimmt beim Reifen konstant zu, bei längerem Lagern ab. Die Gesamtsäure des Mostes, als Äpfelsäure berechnet, nimmt konstant ab, ebenso der nur in verhältnismäfsig geringer Menge vorhandene, sogenannte Pektinzucker. (Proskauer Obstbau-Ztg. **1901**. Juli; Sep. v. Vf.) Mach.

Berthelot, *Über die Acidität einiger tierischer Absonderungen.* Vf. hat die Acidität von Magensaft, Speichel und Harn gegenüber einer Reihe von Indikatoren untersucht. — Der Magensaft eines Hundes, mit Ausschlufs des Speichels und der Speisenreste gewonnen, zeigte gegenüber Methylorange, Dimethylamidoazobenzol, Alizarinrot, Lackmus und Phenolphtaleïn annähernd die gleiche Acidität, ein Beweis dafür, dafs organische SS., wie Weinsäure, Essigsäure, nicht vorhanden waren, dafs vielmehr die freie S. des Magensaftes fast ausschliefslich Salzsäure war. Die Acidität eines anderen, mit Speichel vermengten Magensaftes eines Hundes schwankte den fünf erwähnten Indikatoren gegenüber vom einfachen bis zum doppelten Wert, was auf die Ggw. von organischen SS., zum Teil von Milchsäure und von gröfseren Mengen saurer Phosphate schliefsen läfst. — Der filtrierte Magensaft des zweiten Magens einer Ziege, gesammelt mit Speichel und Speisenresten morgens, 2 Stunden vor u. nach dem Fressen, zeigte im letzteren Fall ziemlich die gleiche Acidität, wie der Magensaft des zweiten Hundes, dagegen fällt im ersteren Fall die geringe Menge Salzsäure und aufserdem der grofse Aciditätsunterschied gegenüber Phenolphtaleïn

und Lackmus auf, gerade als ob es sich um eine sehr schwache S. nach Art der CO_2 handle. — Der Speichel der Ohrspeicheldrüse eines Pferdes verhielt sich den fünf Indikatoren gegenüber so, als ob er Alkalisalze sehr schwacher SS. enthielte. — Im menschlichen Harn, dessen Acidität Methylorange, Lackmus, Phenolphtalein und Blau C_4B gegenüber untersucht wurde, zeigte der erstere Indikator keine starke Mineralsäure an, die Acidität des Harns ist also von anderer Art, als die des Magensaftes. Wegen der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 192—99. [22/7.*].) Düsterbehn.

Richard u. Eduard Wolffenstein, *Über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung in der Piperidinreihe.* Es wurde eine Reihe von am Kohlenstoff oder am Stickstoff alkylierten, bezw. am Stickstoff acylierten Piperidinen auf ihr physiologisches Verhalten geprüft. Die Darst. der erforderlichen Basen ist in den Dissertationen der Herren Wernicke, Auerbach, Hohenemser und Marcuse beschrieben. Es zeigte sich, dafs die am C oder am N alkylierten analogen Derivate sich qualitativ gleich, quantitativ jedoch verschieden verhalten. Die Wirkung bestand bei Fröschen in einer Lähmung des Zentralnervensystems u. der peripherischen Endigungen der motorischen Nerven; bei Warmblütern (Kaninchen) trat zuerst eine zentrale Lähmung ein, und die Tiere gingen an Erstickung zu Grunde, ohne dafs eine lähmende Wirkung auf die peripherischen Nerven zu beobachten war; wurde jedoch durch künstliche Atmung das Leben längere Zeit erhalten, so zeigte sich auch bei den Warmblütern eine Lähmung der motorischen Nervenendigungen. — Bei den *N*-Acylpiperidinen ist das Vergiftungsbild ein ganz anderes; hier treten vorwiegend Krämpfe auf, die sich beim Formylderivat bis zum Tetanus steigern. — Den Tieren wurden die 0,5—10%igen wss. Lsgg. der Chlorhydrate unter die Rückenhaut, bezw. in den dorsalen Lymphsack eingespritzt. — In der folgenden Tabelle ist die beim Kaninchen pro 1 kg Körpergewicht letale Dosis (in g) aufgeführt:

Piperidin	0,5	*N-Äthylpiperidin*	0,1
α-Methylpiperidin	0,3	*N-Propylpiperidin*	0,01
α-α'-Dimethylpiperidin	0,4	*N-Amylpiperidin*	0,04
β-Äthylpiperidin	0,3	*N-Formylpiperidin*	0,3
α-Methyl-β'-äthylpiperidin	0,1	*N-Acetylpiperidin*	0,3
α-Propylpiperidin	0,09	*N-Propionylpiperidin*	0,4
β-Propylpiperidin	0,15	*N-Valerylpiperidin*	sehr geringe Wirkung
N-Methylpiperidin	0,4	*N-Benzoylpiperidin*	0,57

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2408—10. 20/7. [11/7.] Organ. Lab. d. Kgl. Techn. Hochschule. — Pharmakolog. Lab. d. Univ. Berlin.) Stelzner.

Agrikulturchemie.

C. Fruwirth, *Einflufs der Samenfarbe bei Rotklee.* Nach Verss., die im Freiland angestellt wurden, lieferten Pflanzen aus rein gelben Samen im 1. Jahr höhere Erträge als die aus scheckigen und violetten Samen gezogenen. Durch die Farbe des gesäten Samens wurde die Richtung der Farbe der geernteten Samen, die in der Hauptmasse die Farbe des ersteren zeigten, bestimmt. Die gelbe Farbe war vererbungskräftiger als die violette. Die einzelnen Köpfe einer Pflanze verhielten sich nicht immer einheitlich. (Z. landw. Vers. Wes. Öst. **4**. 749—55. 16/7.) Mach.

H. Immendorff, *Humussäuren in Mineralböden.* Die Vermutung, dafs die mehrfach beobachtete günstige Wirkung von Algierphosphat auf sogenannten Sch-

ländereien (durch Plaggen d. i. Heidehumus gedüngte Sandböden) infolge des durch die langjährige Plaggenzufuhr erhöhten Säuregehalts der Böden eingetreten ist, veranlaſste einige Säurebestimmungen, nach denen die Säure, als CO_2 berechnet, in den Böden keineswegs gering war (im Mittel 0,1°/$_0$) und in der organischen Substanz noch fast genau so hoch (1,6—1,8°/$_0$) war, wie im Heidehumus selbst (1,7—2,0°/$_0$). Feldverss. auf Hochmoorneuland, dessen freie Säure durch innige Mischung mit feinem Mergel auf 0,18°/$_0$ ermäſsigt worden war, zeigten gleichfalls sehr günstige Wirkung des Algierphosphats bei Roggen und Kartoffeln. Die Wirkung ist auf ungekalkten Eschländereien daher nicht auffallend, wird aber bei Zufuhr gröſserer Kalkmengen mindestens fraglich, so daſs ein Ersatz des Thomasmehls durch Algierphosphat bei Sandländereien nur unter geeigneten Bodenverhältnissen anzuraten ist. (Mitt. d. Ver. z. Förd. d. Moorkult. **1900**. 13. Bremen; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **30**. 506—8. 26/7. Ref. H. Minssen.) Mach.

Br. Tacke, *Alinit*. Vf. berichtet über Gefäſs- und Feldverss. auf Hochmoorboden, durch die die Stickstoffwirkung des käuflichen Alinits bei Hafer, Gerste und Roggen festgestellt werden sollte. Die genau nach Vorschrift ausgeführte Impfung hatte bei den Gefäſsverss. durchgängig, bei den Feldverss. mit einer Ausnahme, die Vf. jedoch auf andere Ursachen zurückführt, eine zuweilen recht bedeutende Ertragsverminderung zur Folge. Vf. miſst daher der unter Umständen sogar eine Schädigung des Ertrages hervorrufenden Verwendung des Alinits in der bisherigen Form für N-bedürftige Moorböden, keine praktische Bedeutung bei. (Mitt. d. Ver. z. Förd. d. Moorkult. **1900**. 37. Bremen; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **30**. 518—19. 26/7. Ref. H. Minssen.) Mach.

C. Schulze, *Alinitfrage*. Nach Erörterung der einschlägigen Litteratur, besonders der Arbeiten Stoklasa's berichtet Vf. über Verss. aus den Jahren 1897—99, die die stickstoffsammelnde Thätigkeit des Alinitbacillus feststellen sollten. In N-freien Nährlagg. verschiedener Art und Konzentration konnten weder bei Impfungen mit käuflichem Alinit, noch mit daraus gewonnenen Reinkulturen irgendwie erhebliche Wachstumserscheinungen beobachtet werden, eine Bestätigung der Erfahrungen von Krüger und Schneidewind. Verss. in eigenen sterilisierbaren Vegetationsapp., deren Einrichtung sowie die zur Vermeidung äuſserer Infektion (auch durch das Saatgut) getroffenen Kautelen ausführlich erörtet werden, lassen sowohl aus dem Erntegewichte, wie aus den mehrfach gezogenen Stickstoffbilanzen erkennen, daſs durch Alinitimpfung irgend eine positive Wirkung nicht eintrat, auch dann nicht, wenn eine Beigabe von Kohlehydraten (Xylose und etwas Dextrose) erfolgte, denen Stoklasa einen starken, ertragssteigernden Einfluſs zuschreibt; es wurde vielmehr durch sie in allen Fällen übereinstimmend mit dem, was bisher über die Denitrifikationsvorgänge bekannt ist, ein bedeutender Ernteausfall herbeigeführt. Ebensowenig wurden in offenen, gewöhnlichen Vegetationsgefäſsen bei Benutzung verschiedener Böden und Pflanzen positive Resultate erhalten. Kohlehydrate, wenn sie bei der Aussaat in gröſserer Menge gegeben wurden, hatten auch hier lediglich Ernteverminderung zur Folge. Auch einige Feldverss., bei denen in vorgeschriebener Form geimpftes Saatgut verwendet wurde, bestätigten diese Resultate. Vf. schlieſst sich daher voll denjenigen Autoren an, welche die dem Alinit nachgesagte Wirkung in Abrede stellen. (Landw. Jahrbb. **30**. 319—60. Marburg. Landw. Vers. Stat.) Mach.

B. Schulze, *Düngungsversuche mit verschiedenen Stickstoffdüngern.*. Vf. vergleicht mit Hilfe von Topfverss. die N-Wirkung von Natronsalpeter, Ammonsulfat und Knochenleim, die neben P_2O_5- und K_2O-Düngung in Mengen von 1, 2 und 3 g Stickstoff pro Topf gegeben wurden. Auch wurde die Wirkung einer Zugabe von gebranntem Kalk geprüft. Aus den Verss. ergab sich, daſs die Wirkung von 1 g N

aller 3 Düngemittel fast völlig gleich war. Stärkere Nitratgaben erhöhten den Strohertrag, stärkere Ammoniakgaben wirkten unregelmäfsig und eher herabdrückend auf den Körnerertrag; ein fördernder Einflufs des Kalkes war nicht erkennbar. Eine Gabe von 2 und 3 g Leimstickstoff äufserte nachteilige Wirkung, da durch schnelle Fäulnis entstehendes kohlensaures Ammoniak den Pflanzenwuchs schädigte. Die prozentische Ausnutzung sinkt im allgemeinen durch Verstärkung der Düngung. (Jahresber. d. Agr.-Chem. Vers.-Stat. Breslau **1899**. 25; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **30**. 530—31. 26/7. Ref. Wrampelmeyer.) Mach.

B. Schulze, *Prüfung verschiedener Kalisalze.* Vergleichende Düngungsverss., bei denen Chlorkalium (40%ig.), Kainit und schwefelsaures Kalium geprüft wurden, ergaben, dafs in Freilandparzellen Zuckerrüben und Gerste durch die ersten beiden in Ertrag und Qualität gesteigert wurden, während schwefelsaures Kalium keine nennenswerte Steigerung hervorrief, dafs Kartoffeln durch alle 3 Salze, namentlich im Stärkegehalt geschädigt wurden, und Wiesen in allen Fällen lohnende Mehrerträge lieferten. Bei Verss. in Freilandkübeln bewirkten alle 3 Düngemittel bei Sommerweizen Erntesteigerung, am meisten Chlorkalium, am wenigsten Kainit. In derselben Reihenfolge stand die fördernde Wirkung der Salze bei mit Hafer und Gerste in Vegetationsgefäfsen ausgeführten Verss. Vf. erklärt die verschiedene Wirkungsweise dadurch, dafs die K_2O-Aufnahme bei Anwendung von schwefelsaurem Kalium infolge der schwerer erfolgenden Diffusion der Sulfate u. beim Kainit durch die Ggw. reichlicher Mengen von Nebensalzen gehindert wird. Kainit und Chlorkalium wirken im freien Lande fast in gleicher Weise, indessen wird letzteres besser ausgenutzt, kann die Funktionen des Kalis in der Pflanze besser vermitteln und ist durch Schnelligkeit u. Sicherheit der Wirkung überlegen. (Jahresber. d. Agr.-Chem. Vers.-Stat. Breslau **1899**. 25; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **30**. 531—34. 26/7. Ref. Wrampelmeyer.) Mach.

Krenz und **Gerlach**, *Versuche mit Fäkalien.* In Fortsetzung früherer Arbeiten untersuchten Vff. Fäkalien, die mit und ohne Wasserspülung gewonnen waren, sowie die Veränderungen, die sie beim Aufbewahren erleiden, stellten mit Hilfe von Vegetationsverss. ihren Düngewert fest und gelangten auf Grund der bisherigen Ergebnisse zu folgenden Schlufsfolgerungen: Die Zus. der städtischen Fäkalien ist, besonders in bezug auf den N-Gehalt, grofsen Schwankungen unterworfen. Sie erleiden beim Aufbewahren in Abort- und Sammelgruben bedeutende N-Verluste, hauptsächlich in Form von NH_3, und sind daher so frisch wie möglich dem Boden zuzuführen. Ihr N, auch der von Torffäkalien, besitzt grofsen Düngewert, was darauf beruht, dafs er zum gröfsten Teil in W. l. ist, und auch darauf, dafs die Fäkalien keine Nährstoffe für denitrifizierende Bakterien enthalten. Die Fäkalien sind zweckmäfsig einige Zeit vor der Einsaat auszusprengen und mit dem Boden zu vermengen, da ihr Stickstoff erst in Salpeter-N übergeführt werden mufs. (Jahresber. d. landw. Vers.-Stat. Jersitz-Posen **1898/99**. 20; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **30**. 519—22. 26/7. Ref. Wrampelmeyer.) Mach.

Mag. A. Thomson, *Die Kulturpflanze und organische Stickstoffverbindungen.* Die direkte Verwertung von *Harnstoff*, *Harnsäure* und *Hippursäure* als N-Dünger wurde bei Hafer- und Gerstenpflanzen in Wasserkulturen studiert. Als Vergleich diente Düngung mit Natriumnitrat. Vf. berichtet eingehend über Versuchsanstellung, Behandlung der Pflanzen, Konzentration und Zus. der Nährlsgg., sowie über die Ausbildung der geernteten Pflanzen und ihren Gehalt an Trockensubstanz, N u. Eiweifs und gelangt auf Grund seiner Unterss. zu dem Schlufs, dafs der Stickstoff des Harnstoffs und der Harnsäure die Pflanzen bei Ggw. der übrigen Nährstoffe zu n. Entw. bringen kann, während der Hippursäure-N nur mangelhafte Ernährungsfähigkeit besitzt. (Sitzungsber. d. Naturforscher-Gesellsch. bei d. Univ. Dorpat **1899**. 307—22; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **30**. 539—42. 26/7. Ref. Richter.) Mach.

Analytische Chemie.

Karl Dieterich, *Neue, höchst empfindliche Reagenspapiere.* Vf. berichtet über ein Patent von Dr. HEINRICH ZELLNER, Hannover, zur Herst. höchst empfindlicher Reagenspapiere, welches in der Hauptsache darin besteht, dafs der als Indikator verwendete Farbstoff nicht wie bisher in Lsg. direkt auf dem Papier fixiert wird, sondern dafs für denselben zuvor ein besonderer, für den Farbenumschlag passender dunkler Untergrund geschaffen wird. Als Untergrund dient ein neutraler, substantiver, schwarzer Farbstoff, auf den eine mit einer alkoh. Lacklsg. emulgierte Fluoresceïnlsg. aufgetragen wird. Das Papier zeigt bei der Behandlung mit Alkalien, z. B. mit den minimalsten Spuren von NH_3, eine aufserordentlich schöne, auf dem dunklen Untergrund sehr scharf hervortretende Fluorescenzrk. Nach Versuche des Vf.'s wird durch dieses neue Papier NH_3 noch in einer Verdünnung von 1 : 1000000 angezeigt. (Pharm. Ztg. **46**. 592—93. 24/7. [Juli] Helfenberg.) DÜSTERBEHN.

W. Schuler, *Versuche über die Empfindlichkeit der spektralanalytischen Reaktionen.* Nach der Methode von BOISBAUDRAN wurden die Mengen verschiedener Metalle oder verschiedener Salze ermittelt, die durch das Flammen- oder Funkenspektrum eben noch erkennbar waren. Bei Unters. der Chloride von Li, K, Rb u. Cs, von Mg, Ca, Sr und Ba, von Cu, Ag und Au, sowie von Zn, Cd u. Hg ergab sich, dafs in jeder der vier Reihen die Empfindlichkeit bei steigendem Atomgewicht abnimmt. Vom Lithium ist im Funkenspektrum noch $^1/_{40000000}$ mg nachweisbar. Wurden verschiedene Salze des gleichen Metalls untersucht, so war die Reihenfolge der Empfindlichkeit: Chlorid, Bromid, Jodid, Nitrat, Sulfat. Durch Beimengung eines Leichtmetalls wird die Nachweisbarkeit eines Schwermetalls nicht beeinträchtigt. Die Nachweisbarkeit der Leichtmetalle wird durch Beimengungen anderer Metalle um so mehr beeinträchtigt, je höher deren Atomgewicht ist. Das gilt auch, obwohl es ein Schwermetall ist, vom Thallium. Chlorwasserstoffgas vermindert die Empfindlichkeit der Metallspektren sehr bedeutend, Chlf. noch weit mehr. (Ann. der Physik [4] **5**. 931—42. 19/7. Bonn. Physik. Inst.) BODLÄNDER.

Joseph W. Ellms und **Jay C. Beneker**, *Die Bestimmung der Kohlensäure im Wasser.* Vff. besprechen zunächst die verschiedenen Formen, in denen sich CO_2 im W. findet. Sie geben sodann eine vergleichende Kritik der gebräuchlichen Bestimmungsmethoden an der Hand von tabellarisch zusammengestellten Untersuchungsresultaten. Es sind im allgemeinen drei Bestimmungsmethoden für CO_2 im W. in Gebrauch. Die erste, von PETTENKOFER herrührende, beruht auf der Fällung der freien und halbgebundenen CO_2 mittels Barium- oder Calciumhydroxyd u. Zurücktitrieren des Überschusses mit Oxalsäure. Um eine Fällung von $Mg(OH)_2$ zu vermeiden, wird NH_4Cl-Lsg. hinzugefügt. TRILLICH (Z. f. angew. Ch. **1889**. 337; C. **89**. II. 379) modifizierte die Methode, indem er Mg mit ausfällte, es in einer besonderen Portion gewichtsanalytisch bestimmte und den Fehler der Titration dann korrigierte. Während bei der ersten Methode leicht Carbonat durch Chlorammonium in Lsg. gehalten werden kann, kann bei der zweiten, wenn die Bedingungen nicht genau eingehalten werden, leicht Mg in Lsg. bleiben. In beiden Fällen werden die Resultate zu niedrig.

Die dritte LUNGE-TRILLICH'sche oder SEYLER'sche Methode (Chem. News **70**. 104; The Analyst **22**. 312) beruht auf dem Verhalten des Phenolphtaleïns zu freier CO_2, Carbonaten und Bicarbonaten und der Annahme, dafs in den Bicarbonaten der alkal. Erden auf jedes Molekül halb gebundener CO_2 ein Molekül fixer CO_2 kommt. Man bestimmt die freie CO_2 durch Hinzufügen einer titrierten Lsg. von Na_2CO_3 unter

Anwendung von Phenolphtaleïn. Es wird das Na_2CO_3 zunächst in $NaHCO_3$ übergeführt, bis alle freie CO_2 verbraucht ist, und weiterer Zusatz von Sodalsg. Rosafärbung hervorbringt. Die fixe Kohlensäure, aus der die halbgebundene berechnet wird, bestimmt man nach der gebräuchlichen Methode von HEHNER unter Anwendung von Lackmus als Indikator. Vff. fanden nun, daſs diese Methode die genauesten Resultate giebt. Weniger genau ist die TRILLICH'sche Methode, welche um 5—10% zu niedrige Werte geben kann; am wenigsten zu empfehlen ist die PETTENKOFER'sche. Auch in der Leichtigkeit der Ausführung ist die SEYLER'sche Methode den beiden anderen vorzuziehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 405—31. 26/7. [10/5.] Cincinnati, Ohio. Laboratory „Commissioners of Water Works".) FAHRENHORST.

E. G. Runyan, *Ein neuer Indikator zum Gebrauch bei der Bestimmung der Gesamtsäure in Weinen*. Da bei der Titration von Sirupen oder anderen dunkelgefärbten Fll. die gebräuchlichen Indikatoren meist versagen, empfahl schon LACHAUX 1892 eine Mischung von Korallin u. Malachitgrün, welche durch Alkalien purpurrot, durch SS. grün gefärbt wird. Er löste 3,1 g Korallin in 150 ccm 90%igem A., neutralisierte die Lsg. und fügte eine Lsg. von 0,5 g Malachitgrün in 50 ccm A. hinzu. Vf. hat nun diesen Indikator bei der Bestimmung der Gesamtsäure in Rot- und anderen Weinen benutzt und damit sehr gute Resultate erhalten. Er verd. 10 ccm des Weins mit 300 ccm sd. W., kocht auf zur Vertreibung der CO_2, kühlt auf 75° ab u. setzt 10 Tropfen der Indikatorlsg. hinzu. Er titriert dann mit $^1/_{10}$ n. NaOH-Lsg. bis zur deutlichen Rotfärbung und titriert den Überschuſs an Alkali mit $^1/_{10}$ n. S. zurück, bis grüne Färbung auftritt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 402—5. 26/7. [11/5.].) FAHRENHORST.

Otto Schmatolla, *Phenolphtaleïn als Indikator*. Unter Bezugnahme auf die Notiz von JUNGCLAUSSEN (S. 145) weist Vf. darauf hin, daſs in seiner Abhandlung (S. 56) von einem verschiedenen Ausfall des Resultats bei der Titration von Laugen mit Phenolphtaleïn in k. und zuletzt h. Lsg. einerseits und in von Anfang an h. Lsg. andererseits nicht die Rede war. Es hieſs dort nur, daſs ein Kochen der Lauge gleich von Beginn der Titrierung an überflüssig, d. h. unbequem, aber ohne Einfluſs auf das endgültige Ergebnis sei, und daſs die Analyse nur dadurch ungenau würde, daſs infolge des langwierigen Kochens die Fl. rasch eindampfe und W., welches häufig alkal. sei, nachgefüllt werden müsse. Vf. bespricht sodann die während der Titration einer carbonathaltigen Lauge vor sich gehende B. und Zers. von Sesquicarbonat. (Pharm. Ztg. **46**. 592. 24/7.) DÜSTERBEHN.

T. Fairley, *Arsenbestimmungen in Malzdarren*. Als ein Resultat der gespannten Aufmerksamkeit u. Überwachung, die kürzlich allen auf die Malz- u. Brauindustrie bezüglichen Materialien zu Teil geworden ist, hat sich das gelegentliche V. von As in Malz herausgestellt. THOMSON u. a. leiteten die Spur auf das Heizmaterial der Malzdarren u. haben in einigen Fällen dafür gesorgt, daſs praktisch As-freies Heizmaterial verwendet werde. Vf. hält diese Maſsregel nicht für ausreichend, da in Malzdarren, wo man lange Zeit hindurch As-haltigen Koks verwendet hat, noch As-haltiger Staub enthalten ist, der sich am Boden u. an den Wänden angesammelt hat. Die Ziegelsteine, aus denen der Boden der Darren besteht, haben geradezu als Kondensator für die As-Dämpfe gedient, u. da, wo man früher unglasurte poröse Ziegel verwendet hat, sind die As-haltigen Dämpfe in die M. selbst eingedrungen. In 13 engl. Pfund schweren unglasurten Steinen fand Vf. 109—36 grains As_2O_3, in glasurten Steinen bis zu 25 grains As_2O_3. Der anhaftende Staub zeigte 1—0,25% As_2O_3 bei den Ziegeln, 0,06—0,0025% As_2O_3 bei den Wänden. Wird das Malz dem Darrprozeſs nur kurze Zeit ausgesetzt, so haftet As_2O_3 demselben nur äuſserlich als Staub an, der bei dem Siebprozeſs unter Umständen vollständig beseitigt wird. So

hat man zuweilen im Staube der Siebmaschinen As_2O_3 nachgewiesen, während das gereinigte Malz As-frei befunden wurde. Niemals bürgt der Siebprozeſs aber für eine sichere Entfernung des As_2O_3 aus dem Malz. — Zur Analyse wurden 2—5 g Ziegelpulver mit 20—50 ccm 25%ig. H_2SO_4 h. ausgezogen, die Fl. auf 50 oder 100 ccm aufgefüllt und ein aliquoter Teil derselben zur MARSH'schen Probe benutzt. Bei der quantitativen As-Bestimmung wurden 10—20 g Ziegelpulver mit HCl und $FeCl_2$ destilliert und im Destillat As als As_2S_3 gefällt u. bestimmt. — Beim Staub wurden 5 g mit 10—50 ccm konz. H_2SO_4 und 20 ccm HNO_3 (D. 1,42) behandelt. Nach Oxydation der organischen Masse und Austreibung von HNO_3 wurde die Fl. verd., zur Verjagung der Stickstoffoxyde aufgekocht, gekühlt und auf 50 oder 100 ccm aufgefüllt. Der Nachweis und die Bestimmung von As_2O_3 geschah wie bei den Ziegeln.

Darst. As-freier H_2SO_4. Vor Jahren fand Vf., daſs konz. H_2SO_4 in Ggw. von Alkalidisulfaten ruhig wie W. oder A. abdestilliert werden kann. MAXWELL LYTE u. a. fanden, daſs As in Form von As_2O_5 mit H_2SO_4-Dämpfen nicht flüchtig ist. Auf Grund dieser Thatsachen füllt Vf. eine geeignete Retorte zur Hälfte mit „reiner" H_2SO_4 des Handels, fügt 25—30% $NaHSO_4$ oder $KHSO_4$, bezw. eine entsprechend geringere Menge Na_2SO_4 oder K_2SO_4 hinzu, sowie eine geringe Menge von $KMnO_4$ oder $K_2Cr_2O_7$ behufs zuverlässiger Oxydation von etwa vorhandenem As_2O_3 zu As_2O_5. Als Heizquelle dient ein Drahtgaze-, Rosen- oder Ringbrenner, den man sorgsam vor Zug schützt, um Unfälle zu verhüten. Man destilliert ca. $^2/_3$ der S. über. Bei Verwendung von $K_2Cr_2O_7$ als Oxydationsmittel bildet sich wasserfreies Chromisulfat, das sich als schweres Pulver zu Boden setzt und Stoſsen veranlaſst, was einen Ringbrenner nötig macht.

Will man auf diese Weise gewöhnliche, rohe H_2SO_4 des Handels reinigen, so erhitzt man die S. unter Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$, das wie Alkalisulfat wirkt und zugleich etwa vorhandene Stickoxyde zers., oxydiert darauf u. verfährt weiter wie oben. (The Analyst **26**. 177—80. Juli. [3/4.* London.].) HEFELMANN.

F. C. J. Bird, *Die Gutzeit'sche Probe auf Arsen.* GUTZEIT's As-Probe ist in der gewöhnlichen Art der Ausführung nicht einwandsfrei. Dieselbe ist nicht absolut negativ; denn Spuren von As in Teerfarbstoffen und durch nascierenden H reduzierbaren Verbb., Seifen etc., oder in Form sehr geringer Mengen von Arsenaten entgehen leicht dem Nachweis. Weiterhin lassen sich die As-Mengen kaum schätzen, da die Intensität der Flecken irreführt. Dazu kommt, daſs H_3P, H_2S und H_3Sb ähnliche Flecken liefern u. die As-Rk. vortäuschen oder fälschlich verstärken können. Bis jetzt existierte kein Verf., den durch obige Umstände hervorgerufenen Täuschungen sicher zu entgehen. Einheitliche Versuchsbedingungen sind daher für die GUTZEIT'sche Probe dringend zu fordern. Vf. verwendet 4 g Zn u. löst diese vollständig binnen 15 Minuten bei Kochhitze in nicht mehr als 100 ccm Fl. Dieselben Bedingungen empfehlen sich auch für die MARSH-BERZELIUS'sche As-Probe.

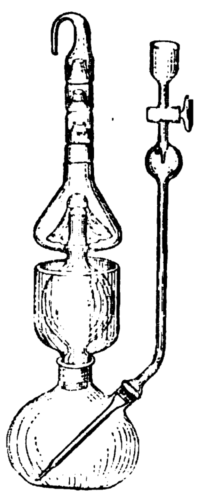


Fig. 32.

Der App. des Vf.'s (Fig. 32) besteht aus einem 150 ccm-Kölbchen mit flachem Boden, in dessen kurzen Hals ein kleiner, aufrechter Rückfluſskühler eingeschliffen ist, und dessen seitliche Tubulatur ein Hahntrichterrohr mit sichtbarer Tropfvorrichtung aufnimmt, das zum geregelten

Säurezufluſs bestimmt ist. Das Ausgangsrohr des Kühlers ist umgebogen und führt in eine kleine Waschflasche mit 10 %iger Pb-Acetatlösungg, von der aus ein passendes Rohr das Gas zu dem $HgCl_2$-Papierscheibchen leitet. Man giebt 4 g As-freies Zn in kleinen Stücken in das Kölbchen und die verdächtige, in 30 ccm W. gel. Substanz, erhitzt zum Sieden und erhält bei kleiner Flamme das Sieden; alsdann fügt man nach und nach 15 ccm HCl hinzu, so daſs nach 10 Min. alle S. eingetropft ist. Schlieſslich setzt man das Sieden noch 5 Min. fort, wenn alles Zn gel. ist u. die Probe als beendet gelten darf. 70 ccm Bier brauchen 35 ccm HCl, im allgemeinen betrage das Vol. der Substanzlsg. nur 30 ccm. — Auf diese Weise läſst sich noch $^1/_{100}$ mg As in Form von Arsenat in 2—3 Min. sicher nachweisen, ja selbst $^1/_{50}$ mg As in Form von As_2S_3. Viel Glucose stört oder verhindert freilich die Rk. Bier und ähnliche Fll. bedürfen keiner Vorbehandlung. Sehr wesentlich bei dem App. ist für die Konzentration der As-Flecken ein kurzes, weites Glasrohr, das an dem einen Ende bis zu einem Diameter von 5 mm zusammengezogen ist. Auf das abgeschliffene Ende des Rohres klebt man mit dickem Gummischleim ein Scheibchen $HgCl_2$-Papier, das man aus mehrfach über einander gelegtem Filtrierpapier, welches mit 5%ig. $HgCl_2$-Lsg. getränkt und dann getrocknet worden war, mit dem Korkbohrer aussticht. Mittels Schliff, Gummischlauch oder dgl. setzt man an das erste Rohr ein zweites Rohr mit $HgCl_2$-Papierscheibchen, so daſs das Gemisch von H mit H_3As das Papier unter einem gewissen Druck passieren muſs. In der Fig. sind drei solcher Röhren, durch Glasschliffe verbunden, angegeben.

Zur Unterscheidung der Flecken bei der GUTZEIT'schen Probe giebt Vf. folgende Übersicht:

	Aussehen des Fleckes	konz. HCl kalt	konz. HCl siedend
H_2S	Gelb bis dunkelbraun	Fleck langsam l.	Fleck sofort l., Papier wird farblos
H_3P	Gelb	Hellcitronengelb	Wird etwas intensiver hellcitronengelb
H_3As	Gelb bis orange und orangebraun	Fleck intensiver, stark citronengelb bis orange	Fleck noch intensiver, ziegelrot bis rotbraun

Für H_3As ist die Rk. mit sd. konz. HCl besonders charakteristisch. (The Analyst **26**. 181—88. Juli. [3/4.*] London.) HEFELMANN.

N. Schoorl, *Eine mikrochemische Reaktion auf Atropin.* Tropin, das Spaltungsprod. des Atropins, liefert ein mikrochemisch sehr charakteristisches HJ-Salz. Man erhitzt von dem zu untersuchenden Alkaloid ein klein wenig mit einem Tropfen Natronlauge und läſst die entstehenden Dämpfe sich auf einem Präparatenglas kondensieren, setzt Salzsäure zu, läſst eintrocknen, l. in einem Tropfen W. auf u. setzt ein Körnchen Jodkalium zu. Das HJ-Tropin bildet scharf begrenzte Nadeln und Rauten, 10—50 M. groſs. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **13**. 208—9.) MUHLERT.

C. Ainsworth Mitchell, *Über die Maumené-Probe für Öle.* HEHNER und Vf. zeigten früher (The Analyst **20**. 146; C. **95**. II. 467), daſs in gewissen Fällen zwischen Jodzahl und MAUMENÉ'scher Zahl bei Ölen ein annähernder Parallelismus besteht, daſs jedoch der Faktor zur Umrechnung der MAUMENÉ'schen Zahl auf die Jodzahl von einem Öl nicht übertragbar ist auf ein anderes Öl, selbst wenn die Bestimmungen

von ein und demselben Analytiker ausgeführt wurden. Diese Inkonstanz der Resultate führten HEHNER und Vf. auf die extreme lokale Einw. der konz. H_2SO_4 auf das Öl zurück, die durch Umrühren nicht völlig vermieden werden kann. MAUMENÉ selbst suchte den Übelstand durch Verwendung bekannter Gemische aus dem zu untersuchenden Öl mit Olivenöl von bekanntem thermischen Wert zu beseitigen. ELLIS empfahl für den gleichen Zweck 1886 Mineralöl, das thermisch sehr träge reagiert, und später Gemische aus Mineralöl mit Rüböl, um eine schnell verlaufende Rk. zu erzielen. Vf. beobachtete, daſs durch Verdünnung des zu untersuchenden Öls mit CCl_4 Resultate erlangt wurden, die auch bei gleichzeitiger Ausführung durch verschiedene Analytiker übereinstimmten. Rührt man 10 ccm CCl_4 mit 1 ccm 98%ig. H_2SO_4 zusammen, so ergiebt sich nach Ablauf einer Minute ein Temperaturanstieg von 0,5°. Um das Verf. der thermischen Bromprobe von HEHNER und Vf. zu akkomodieren, wägt Vf. 2 g Öl in ein Rohr mit Vakuummantel (Bezugsquelle: C. E. MÜLLER, High Holborn, W. C.) ein, verd. mit 10 ccm CCl_4, liest die Temperatur der Lsg. ab, setzt 2 ccm H_2SO_4 hinzu und rührt beständig mit einem in $^1/_{10}$° geteilten Jenaer Thermometer um. Kurz vor dem Ende der Rk. scheidet sich das sulfonierte Öl ab und steigt an die Oberfläche des CCl_4. Parallelverss. stimmten innerhalb 0,7° überein. In der Regel dauerte der Temperaturanstieg 1 Minute. Das Rohr mit Vakuummantel (l. c.) wurde eingestellt mit Mandelöl (HÜBL'sche Jodzahl 96,5; thermischer Bromwert 16,1 × 6 = 96,5) und Schmalz (Jodzahl 64,6; thermischer Bromwert 10,8 × 6 = 64,8). Während sich der Temperaturanstieg bei der Bromrk. innerhalb 25 Sekunden vollzieht, braucht die H_2SO_4-Rk. 45 Sekunden bis 1 Minute oder selbst bis 2 Minuten. Beim Arbeiten mit schwächeren SS. kann dadurch ein merklicher Fehler entstehen, zumal mit verschiedenen Apparaten, die nur nach dem thermischen Bromwert geaicht sind. Notiert man in diesem Fall von 5 zu 5 Min. die Temperaturerniedrigung nach dem Anstieg auf den höchsten Punkt und dividiert den gesamten Temperaturverlust durch die Zahl der Minuten, bevor das Hg zu fallen aufhörte, so ergiebt sich als Korrektur für verschiedene Röhren, Stärke der H_2SO_4 und Öle ein mittlerer Wärmeverlust von ca. 0,2°. Dauert die Rk. nicht über 1 Min., so ist die Korrektur entbehrlich. Sehr beträchtlich ist der Einfluſs der Konzentration der H_2SO_4. Vf. arbeitet stets mit 93,8%ig. H_2SO_4. — Aus den Unterss. verschiedener Öle ergaben sich folgende Hauptresultate: 1. Die nach obigem Verf. ermittelte MAUMENÉ'sche Zahl ist direkt proportional dem thermischen Bromwert der Fettsäuren bei den meisten unoxydierten Ölen. — 2. Ricinusöl, besonders aber Butter und tierische Fette, die zu hohe Zahlen lieferten, bilden Ausnahmen von dieser Regel. — 3. Der Parallelismus zeigt sich auch bei den Glyceriden, obwohl diese durch Luftoxydation mehr beeinfluſst zu werden scheinen als ihre Fettsäuren. — 4. Die Konzentration der H_2SO_4 hat groſsen Einfluſs auf die Resultate bei Glyceriden, und selbst mit 98%ig. H_2SO_4 fallen die MAUMENÉ'schen Zahlen für unoxydierte Leinöle zu niedrig aus. — 5. Vf.'s Modifikation der MAUMENÉ'schen Probe giebt einen Anhaltepunkt über den Grad der Oxydation von Fetten und Ölen, insofern der Wert mit sinkender Jodzahl steigt. (The Analyst **26**. 169—77. Juli. [3/4.*] London.)

HEFELMANN.

A. B. Stevens, *Opiumprüfung*. Vf. hat die Kalkmethode in folgender Weise abgeändert. Man verreibt 4 g fein gepulvertes Opium mit 1,5 g CaO und 10 ccm W., giebt 19 ccm W. hinzu, filtriert nach $^1/_2$ Stunde, während welcher Zeit die Mischung häufig umgerührt werden muſs, durch ein trockenes Filter von etwa 10 cm Durchmesser, miſst 15 ccm des Filtrats in eine 60 ccm-Flasche ab, setzt 4 ccm A., 10 ccm Ä. u. 0,5 g NH_4Cl hinzu, schüttelt das Gemisch während $^1/_2$ Stunde häufig und stellt es 12 Stunden an einem kühlen Platz bei Seite. Nach Ablauf dieser Zeit gieſst man die äth. Schicht durch einen kleinen, mit Watte verschlossenen Trichter

ab, spült die wss. Schicht mit 10 ccm Ä. nach, läfst erstere ebenfalls durch den Trichter laufen und wäscht Flasche und Trichter, ohne auf die an der Flaschenwandung haftenden Krystalle Rücksicht zu nehmen, so lange mit Morphinwasser nach, bis dieses farblos abläuft. Man spült jetzt die im Trichter befindlichen Krystalle, indem man die Watte durch einen Glasstab aus dem Trichterhals heraushebt, mit 12 ccm $^1/_{10}$ n. H_2SO_4 in die Flasche zurück, giebt die Watte gleichfalls in die Flasche, verschliefst diese mit dem bereits vorher benutzten Stopfen und schüttelt, bis das Morphin gelöst ist.

Die Lsg. wird jetzt in einen 100 ccm-Kolben gegossen, Flasche und Trichter mit destilliertem W. sorgfältig nachgewaschen, bis der Inhalt des Kolbens 100 ccm erreicht hat. Man entnimmt sodann dieser Lsg. 50 ccm, bringt sie in einen 100 ccm-Kolben, setzt WAGNER's Reagens in kleinen Portionen zu, nach jedem Zusatz kräftig schüttelnd, bis sich der Nd. absetzt, und die Fl. dunkelrot gefärbt ist, füllt mit W. zu 100 ccm auf, filtriert, hebt 50 ccm des Filtrats (= 0,5 g Opium) in ein Becherglas ab, entfärbt sie mit einigen Tropfen einer neutralen, 10%ig. Natriumthiosulfatlsg. und titriert den Säureüberschufs mit $^1/_{10}$ n. KOH in Ggw. von Phenolphtaleïn zurück. Die von 1 g Opium verbrauchten ccm $^1/_{10}$ n. H_2SO_4, mit 3,007 multipliziert, geben den Prozentgehalt an Morphin an. Als Korrektur für das in den Filtraten etc. gelöst gebliebene Morphin sind zu diesem Wert 1,12% hinzuzurechnen. Die Normallösungen sind auf Morphinhydrat einzustellen. — Das abgeschiedene Morphin ist rein. (Pharm. Arch. **4.** 81—86. Mai. Chem. Lab. d. Michigan Univ.)

DÜSTERBEHN.

Albert B. Prescott, *Der Nachweis von Methylalkohol in Gegenwart von Äthylalkohol.* Die vom Vf. vorgeschlagene Methode besteht in der Überführung der AA. in Aldehyde, Entfernung des Acetaldehyds und Bestimmung des Formaldehyds auf kolorimetrischem Wege. Die Überführung der AA. in Aldehyde wird nach dem Verf. von MULIKEN und SCUDDER (Amer. Chem. J. **21.** 266; C. **99.** I. 998) ausgeführt, die Entfernung des Acetaldehyds durch H_2O_2 bewirkt, welcher, wie auch HARDEN (Proceedings Chem. Soc. **15.** 158; C. **99.** II. 248) angiebt, diesen Aldehyd sehr rasch oxydiert, den Formaldehyd in derselben Zeit aber wenig angreift und die Zerstörung des H_2O_2-Überschusses, der die Farbenrk. des Formaldehyds stören würde, durch Natriumthiosulfat bewerkstelligt. Die Bestimmung des Formaldehyds erfolgt durch Phloroglucin in alkal. Lsg. (vgl. VANINO, Pharm. Centr.-H. **40.** 101; C. **99.** I. 710). Es lassen sich auf diese Weise 5% Methylalkohol nachweisen. Amylalkohol stört nicht. Zum Vergleich der Resultate empfiehlt Vf. die Anstellung der Resorcinschwefelsäurerk. von MULLIKEN u. SCUDDER (l. c.).

Man giebt in ein 16 mm weites, 16 cm langes Probierrohr 1 ccm des zu untersuchenden A., bezw. eine etwa 1 ccm absol. A. entsprechende Menge, verd. mit 8 ccm destilliertem W., führt die rotglühend gemachte Kupferspirale so oft auf den Boden des Röhrchens und läfst sie dort etwa 1 Sekunde (vier- bis sechsmal), bis das untere Ende der Spirale mit Oxyd überzogen bleibt, und schliefst dann diesen Teil des Verf. mit einem nochmaligen, letzten Eintauchen der Spirale. Man setzt jetzt zur Fl. 6 ccm 3%ig. H_2O_2-Lsg., filtriert in eine 20—25 ccm fassende Porzellanschale von 7—8 cm Durchmesser, fügt nach 3 Minuten 2 ccm 10%ig. Thiosulfatlsg. hinzu und versetzt die Fl. nach 2—3 Min. mit 3 ccm Phloroglucinlsg. (1 g Phloroglucin, 20 g NaOH, W. ad 100 ccm). Man achte genau auf die zuerst erscheinende Farbe. Ein glänzendes Kirsch- oder Himbeerrot, aber nicht Purpurrot, zeigt die Ggw. von Methylalkohol an; diese Farbe erscheint und verschwindet rasch, ihre Intensität steht im Verhältnis zur Menge des Methylalkohols im Äthylalkohol. — War die H_2O_2-Lsg. nicht stark genug, war also nicht sämtlicher Acetaldehyd oxydiert worden, so tritt langsam eine orangegelbe Farbe auf; wurde das H_2O_2 nicht völlig durch das

Thiosulfat zerstört, so erscheint allmählich eine schwache Purpurfarbe. (Pharm. Arch. **4**. 86—90. Mai. Ann. Arbor.) DÜSTERBEHN.

D. Holde, *Qualitativer Nachweis von Mineralöl in Harzöl.* Vf. empfiehlt das folgende, auch von STANGE und MARCUSSON bei diesbezüglichen Verss. bewährt gefundene Verf.: 10 ccm Öl werden in 90 ccm 96%ig. A. im Schüttelmefscylinder, eventuell unter kräftigem Schütteln gel. Bleiben beträchtliche Mengen Öl ungel., kann man schon ohne weiteres auf die Ggw. gröfserer Mengen Mineralöl schliefsen. Zu ihrem Nachweis bestimmt man nach genügendem Absitzenlassen der Mischung (über Nacht) von dem abgesetzten und mit wenig 96%ig. A. abgespülten Öl den Brechungskoeffizienten, der bei Ggw. von Mineralöl bei 15—20° weniger als 1,5330 beträgt. In Zweifelsfällen, oder falls nur Spuren des Öls ungel. geblieben, versetzt man die alkoh. Lsg. mit kleinen Mengen W., bis zum Eintritt einer starken milchigen Trübung, giefst nach längerem Stehen (erforderlichenfalls über Nacht) die klare alkoh. Lsg. von den Öltropfen der Fällung A, die nicht mehr als 1 ccm einnehmen dürfen, ab und spült den am Öl noch haften gebliebenen Rest alkoh. Lsg. mit einigen ccm 96%ig. A. ab, worauf man den zurückgebliebenen Ölrest im Schüttelcylinder in 20 ccm 96%ig. A. bei Zimmertemperatur löst. Aus dieser Lsg. werden wiederum durch Zusatz von W. und darauffolgendes Stehenlassen einige Öltröpfchen (höchstens 3) abgeschieden, durch Abspülen mit A. von anhaftender Lsg. befreit und durch Waschen mit h. absol. A. in ein kleines Glasschälchen gebracht. Nach Verdampfen des A. u. Abkühlen des zurückbleibenden Öltröpfchens der Fällung B. auf Zimmertemperatur (15—18°) wird sein Brechungskoeffizient bestimmt. — Das Verf. gestattet, im Harzöl Zusätze von schwerem Mineralöl noch bis zu 1% herab zu erkennen, beim Petroleum versagt es, doch reicht es noch zum Nachweis der leichtesten Schmieröle aus. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **19**. 39—44. 23/7. Abteilung für Ölprüfung.) ROTH.

B. Sjollema, *Jodbestimmung im Jodol.* Man löst das Jodol in verd. Natronlauge, kocht diese Lsg. so lange mit Zinkstaub, bis mit den Wasserdämpfen kein Pyrrol mehr entweicht, säuert mit Salpetersäure an, giebt $^1/_{10}$ n. $AgNO_3$-Lsg. zu und titriert nach VOLHARD zurück mit $^1/_{10}$ n. Rhodanlsg. Vf. fand so in verschiedenen Jodolpräparaten 97,6—97,7% von der theoretischen Jodmenge. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **13**. 210—14.) MUHLERT.

H. Cohen, *Titration mit Jodeosin als Indikator.* Vf. hat es praktisch gefunden, bei Titration von Alkaloiden unter Anwendung von Jodeosin als Indikator (z. B. Strychnin) dem Ä. etwas PAe. zuzusetzen. Der Farbenumschlag wird dadurch bedeutend schärfer. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **13**. 204—6.) MUHLERT.

M. Gary, *Die Prüfung von Trafs.* Die Arbeit enthält zunächst die vom deutschen Verbande für die Materialprüfungen der Technik angenommenen Beschlüsse betreffend die Prüfung von Trafs auf seinen mörteltechnischen Wert. Die jetzt einheitlich zu handhabende Unters. von Trass soll sich erstrecken auf I. die Bestimmung des hygroskopischen W. und des Hydratwassers (Glühverlust), II. die Mahlfeinheit, III. die Nadelprobe und IV. die Zug- u. Druckfestigkeit. Bezüglich des Ganges dieser Unterss. mufs auf das Original verwiesen werden. — Vf. berichtet dann noch über die Erwägungen und Thatsachen, welche für die Aufstellung der Beschlüsse mafsgebend gewesen sind und den Ausschufs des Verbandes veranlafst haben, andere vorgeschlagene Prüfungen, wie Bestimmung der Raumbeständigkeit, der Haftfestigkeit, des Widerstandes gegen Eintreiben eines Dornes, der Biegefestigkeit der Kalktrafsmörtel, sowie die Löslichkeit von Trafs in S. und Lauge unberücksichtigt zu lassen. Nach einigen ergänzenden Mitteilungen über die Ausführung der angenommenen Prüfungsverf. berichtet Vf. zum Schlufs

über Verwendung von Puzzolan- u. Kalktrafsmörteln bei Bauten in alter und neuer Zeit. Die Arbeit enthält als Anhang noch ein ausführliches Litteraturverzeichnis. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **19**. 8—33. 23/7. Abteilung für Baumaterialprüfung.)
ROTH.

Technische Chemie.

Otto Mayer u. **E. Marckwald**, *Käufliches Kupferoxyd.* P. DRAWE (S. 242) empfahl ein Verf. zur Bestimmung des Cu_2O im käuflichen CuO und erwähnte, dafs in der Litteratur keine Angaben über die Bestimmung von Cu_2O neben CuO vorhanden seien. ROSE, später HAMPE empfehlen bereits ein Verf., das auf der Umsetzung von Cu_2O und neutraler $AgNO_3$-Lsg. beruht. Ohne auf alle Verff. einzugehen, empfehlen Vff. die Methode, die auf der Einw. von KJ auf $CuCl_2$ beruht. Man behandelt das käufliche Kupferoxyd mit HCl, wobei CuO in $CuCl_2$ übergeht, destilliert dann im BUNSEN'schen Apparat mit KJ und titriert mit $Na_2S_2O_3$. Die Rk. erfolgt glatt nach der Formelgleichung:

$$CuCl_2 + KJ = CuCl + KCl + J.$$

DRAWE's Verf. ist nicht nur umständlich und zeitraubend, sondern auch unzuverlässig, sobald aufser Cu_2O und CuO auch Cu zugegen ist. In diesem Falle empfiehlt sich eine Bestimmung des Gesamt-Cu, eine Reduktion im H-Strome, sowie eine Oxydation im O-Strome bei vorgelegtem $CaCl_2$-, resp. $CaCl_2$- u. KOH-Apparat. Die Bestimmungen können nebeneinander herlaufen und in 1—2 Stunden beendet sein. (Z. f. angew. Ch. **1901**. 733—34. 16/7. Berlin. Lab. Dr. ROB. HENRIQUES.)
HEFELMANN.

Karl Zulkowski, *Zur Erhärtungstheorie der hydraulischen Bindemittel* (Forts. von S. 377). Das Dicalciumferrit, $Fe_2O_3 \cdot 2CaO$. Die Hydratisierung verlief bei unreinen Prodd., anscheinend wegen der Beimengung von Kieselsäure u. Thonerde, günstiger als bei sorgfältig gereinigten Massen. Der gefundene Maximalgehalt an Hydratw. betrug nur 16,08%, statt der erwarteten 20,98%, u. ist das darauf zurückzuführen, dafs die Ferrihydroxyde die Eigenschaft besitzen, einen Teil des Hydratw. einzubüfsen; so geht $Fe_2(OH)_6$ z. B. unter W. manchmal sogar in die rote Verb. $Fe_2O_2(OH)_2$ über. Doch ist wohl auch aus den vorliegenden Werten der Schlufs berechtigt, dafs das Dicalciumferrit, ebenso wie die Thonerde für eine regelrechte Hydratisierung $4H_2O$ benötigt, wobei der ganze Kalk als Hydrat und das Eisenoxyd als Dihydrat abgespalten werden. — Das Monocalciumferrit, $Fe_2O_3 \cdot CaO$. Die Hydratisierung verläuft in diesem Falle nicht analog dem Monocalciumaluminat, vielmehr gemäfs der Gleichung:

$$2\,Fe_2O_2{<}{}^{O}_{O}{>}Ca + H_2O = {}^{Fe_2O_2-O}_{Fe_2O_2-O}{>}O{>}Ca + Ca(OH)_2$$

unter B. eines *Calciumdiferrits*, das als die Calciumverbindung des Minerals *Turgit*, $2Fe_2O_3 \cdot H_2O$, zu betrachten wäre. — Vf. hat auch die so leicht erhärtenden unreinen kieselsäurehaltigen Ferrite näher untersucht und weist noch darauf hin, dafs die leichte Schmelzbarkeit der Calciumferrite darauf hindeutet, dafs der Eisengehalt der für den Portlandcement verwendeten Thone bis zu einem gewissen Grade nützlich sein wird, indem die einmal gebildeten und geschm. Ferrite die Wechselwirkung der verschiedenen Bestandteile begünstigen müssen. — Das Dicalciumorthostannat, $SnO_2 \cdot 2CaO$. Die aus 1 Mol. SnO_2 und 2 Mol. Kalk durch sechsstündiges Erhitzen in einem ISSEM-Ofen bei hellgelber Glut bereitete M. nahm ungemein rasch etwa 20% W. auf unter B. eines Hydraulits von einem viel satteren Weifs, als die ent-

sprechenden Hydraulite aus SiO_2, Al_2O_3 etc. Dieser Hydraulit stellt gemäfs der Gleichung:

$$SnO_4Ca_2 + H_2O = Sn(OH)_4 + 2Ca(OH)_2$$

eine Orthoverb. des Calciums dar, aus welcher der ganze Kalk unter B. von Orthozinnsäure abgespalten ist. Es besteht also hier keine Analogie mit der Kieselsäure. Auch die *Verbindung* $SnO_2 \cdot CaO$ erwies sich als ein Hydraulit, doch sind die Verss. darüber noch nicht als abgeschlossen zu betrachten. — Das Dicalciumplumbat, $PbO_2 \cdot 2CaO$. Die nicht leicht aus einer Mischung von 1 Mol. Bleihyperoxyd und 2 Mol. Kalk gewonnene Verb. ist kaum als Hydraulit zu betrachten. Bei monatelangem Aufbewahren des in W. versenkten, aus dieser Verb. bereiteten Ballens färbte sich derselbe heller, zuletzt orangegelb; das erhärtete Hydrat enthielt 8,2% Hydratwasser, d. h. der ganze Kalk war abgespalten, u. durch Einw. von Bleisäure auf das vorhandene Bleioxyd hatte sich, wie die orangegelbe Färbung anzeigt, Mennige gebildet. (Schlufs folgt.) (Chem. Ind. **24**. 420—23. 15/7.) Roth.

Siegfried Jacobi, *Über die Pikrinsäurefabrikation*. Vf. berichtet über die Fabrikation, Eigenschaften und die vielseitige technische Verwendung der Pikrinsäure und der Pikrate. (Vortrag im Bezirksverein Deutscher Ingenieure. Köln. 19/5. Sep. v. Vf.) Hesse.

Bibliographie.

Beech, F., Dyeing of Cotton Fabrics. Practical handbook for Dyer and Student. London 1901. 8. 290 pg. with 41 figures. cloth. Mark 7,80.

Cross, C. F., and **Bevan, E. J.**, Researches on Cellulose, 1895—1900. London 1901. 8. XI and 180 pg. cloth. Mark 6,50.

Cross, Bevan and **Beadle**, Cellulose. 1895. with 14 plates. cloth. Mark 12,50.

Dimroth, O., Über direkte Einführung von Quecksilber in aromatische Verbindungen. Tübingen 1900. gr. 8. 75 SS. Mark 1,60.

Ehrlich, P., Über Toxine und Antitoxine. Wien (Therapie der Gegenwart) 1901. gr. 8. Mark 0,60.

Fresenius, C. R., Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. 6. Auflage. Band II. 3. Abdruck. Braunschweig 1901. gr. 8. XVI u. 872 SS. mit Holzschnitten. Mark 18.

Band I. 3. Abdruck. 1898. 686 SS. mit Holzschnitten. Mark 12.

Geschwind, L., Manufacture of Alum and Sulphates and other Salts of Alumina and Iron; their uses and applications as mordants in Dyeing and Calico Printing, Arts, Manufactures, Agriculture, etc. London 1901. roy. 8. 400 pg. with 195 illustrations. cloth. Mark 12,80.

Holdermann, E., u. **Kindle, E.**, Chemische Reagenzien u. Reaktionen des D. A. B. IV. Zugleich praktisches Rechenbuch bei der Ausführung der quantitativen Bestimmungsmethoden. Berlin 1901. 8. IV u. 156 SS. Leinenband. Mark 5.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. Liebig und H. Kopp, herausgegeben von **G. Bodländer**. Für 1897. Heft IV. Braunschweig 1901. gr. 8. SS. 48 und 961—1280 (v. Teil I). Mark 10.

Teil I (allgemeine und physikalische Chemie, anorganische Chemie mit Einschlufs der Analyse organischer Körper), jetzt vollständig, 1328 SS. Mark 40.

Jettmar, J., Praxis u. Theorie der Ledererzeugung. Ein Leitfaden für Lohe-, Weifs-, Sämisch- und Glacégerber. Berlin 1901. gr. 8. XII u. 391 SS. mit 51 Abbildungen. Leinenband. Mark 10.

Kionka, H., Grundrifs der Toxikologie, mit besonderer Berücksichtigung der klinischen Therapie. Leipzig 1901. gr. 8. VIII und 592 SS. mit 1 Spektraltafel. Mark 11.

Lemmermann, O., Kritische Studien über Denitrifikationsvorgänge. Jena 1901. 8. 91 SS.

Lorenz, R., Elektrochemisches Praktikum. Göttingen 1901. 8. XIV u. 234 SS. mit 90 Abbildungen. Leinenband. Mark 6.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Kl. 12i. Nr. 122 920 vom 6/3. 1900. [7/8. 1901].

Jean Potut, Paris, *Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure.* Die durch einen Dampfstrahl zerstäubte Salpetersäure wird in das zwischen dem Gloverturm und der nächsten Bleikammer befindliche Verbindungsrohr eingeleitet, zum Zweck, alle Teile der Gasm. gleichmäfsig zu oxydieren u. zugleich, damit die Salpetersäure der Einw. der im Gloverturm herrschenden Hitze nicht ausgesetzt wird. Der Verbrauch an Salpetersäure beträgt ungefähr nur den dritten Teil der Menge, die man früher anwenden mufste, als man die Salpetersäure unmittelbar in der Bleikammer zerstäubte oder in flüssigem Zustande auf die Füllung des Gloverturms gab.

Kl. 12o. Nr. 122 850 vom 3/1. 1900. [5/8. 1901].

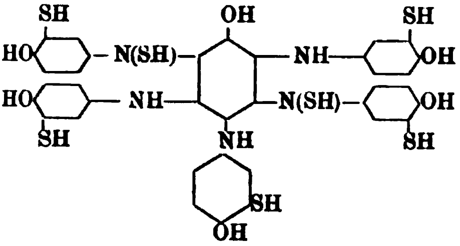
Joh. Rud. Geigy & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung von Leukoverbindungen schwefelhaltiger Farbstoffe.* Wenn man das Gemenge eines p-Amidophenols mit einer Oxyazoverb. oder Amidoazoverb. und mit Schwefel so kurze Zeit erhitzt, dafs eine Schwefelwasserstoffentw. nicht eintritt, bezw. nur so lange, bis die lebhafte Ammoniakentw. beendet ist, so entstehen Leukoverbb., die erst bei weiterem Erhitzen mit Schwefel in die gemäfs den Patenten 122826 (vgl. S. 448) u. 122827 (vgl. S. 383) erhältlichen Farbstoffe übergehen. Zweckmäfsig erhitzt man die der Gleichung:

$$4C_6H_4(OH)NH_2 + 2C_6H_5N:N\cdot C_6H_4OH + 7S = NH_3 + 2C_6H_5NH_2 + C_{30}H_{21}N_5S_7O_6$$

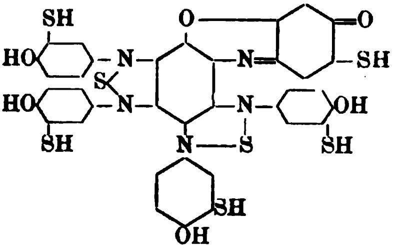
entsprechenden Mengen *p-Amidophenol*, *Oxyazobenzol* und Schwefel in einem Rührkessel auf 180—190°. Die durch stromweise Ammoniakentw. und Auftreten von Anilindämpfen charakterisierte Rk. ist nach wenigen Sekunden beendet. Durch Auskochen der nach dem Erkalten gemahlenen Schmelze mit verd. Salzsäure u. Fällen mit Natriumacetat oder Soda wird die Leukoverb. als grünlichweifser Nd. von der empirischen Zus. $C_{36}H_{31}N_5S_7O_6$ gewonnen. Bichromat oder Eisenchlorid erzeugen in der sauren Lsg. schwarze Ndd., l. in Natronlauge; salpetrige S. giebt ebenfalls einen schwarzen Nd. Die salzsaure Lsg. giebt mit Soda eine in überschüssiger Soda l. Fällung; die alkal. Lsgg. färben sich an der Luft allmählich bläulichgrau; Wasserstoffsuperoxyd liefert einen dunkelblauen Nd. Die Lsg. in Schwefelnatrium ist farblos und oxydiert sich an der Luft nur sehr langsam. In A. löst sich die Substanz mit hellgelblichgrauer Farbe; die Lsg. trübt sich an der Luft nach kurzer Zeit u. scheidet einen dicken, schwarzen Nd. aus. Auf Zusatz von Bleiacetat zur alkoh. Lsg. fällt das Bleisalz als dicker, dunkelgrüner Nd. aus. Bei der Reduktion mit Zinkstaub oder Zinn und Salzsäure entsteht unter Schwefelwasserstoffentw. ein dem Ausgangsmaterial sehr ähnliches Reduktionsprod. von der Formel $C_{36}H_{31}N_5S_5O_6$. Beim Erhitzen auf 200° entsteht unter Schwefelwasserstoffentw. ein in Alkalien l. schwarzer Farbstoff. Für die Leukoverb. wird die Formel I. als wahrscheinlich bezeichnet, dem

entsprechenden Farbstoff (Patent 122826) käme dann Formel II. zu, und zwar wird angenommen, daſs aus dem p-Amidophenol zunächst p-Dioxydiphenylamin u. hieraus das entsprechende Indophenol, $HO \cdot C_6H_4N : C_6H_4 : O$, entsteht; die Bindung von Schwefel am Stickstoff soll durch Anlagerung von Schwefelwasserstoff an das Oxyazobenzol bewirkt werden.

I.



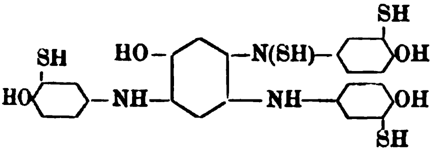
II.



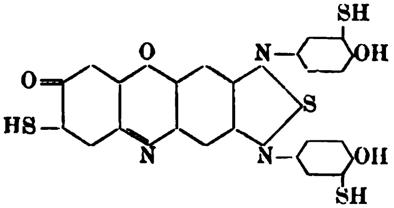
Die Patentschrift enthält noch Beispiele für die Verwendung von Amido-o-kresol an Stelle von p-Amidophenol, sowie von Anilinazokresol u. von Amidoazobenzolbase an Stelle von Oxyazobenzol.

Die oben beschriebene Verb. ist von der aus p-Amidophenol allein u. Schwefel gewinnbaren Leukoverb. verschieden; letztere giebt in salzsaurer Lsg. mit Bichromat keinen tiefschwarzen, sondern einen schwarzvioletten Nd., der sich in Natronlauge

III.



IV.



nicht schwarz, sondern dunkelblau löst; die Analyse des Amidophenolderivats ergiebt die empirische Formel $C_{24}H_{21}N_8S_4O_4$, wahrscheinlich kommt ihm die Konstitutionsformel III. zu. Für den entsprechenden Farbstoff (Patent 85330; Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. R. 318; C. **96**. I. 1288) wird die Formel IV. aufgestellt.

Kl. 12o. Nr. 123051 vom 14/3. 1900. [8/8. 1901].
(Zus.-Pat. zu Nr. 119253 vom 3/1. 1900; C. **1901**. I. 806.)

Caesar Pomeranz, Wien, *Verfahren zur Darstellung von Isochavibetol.* Zur Darstellung von Isochavibetol kann man an Stelle des Äthoxyisoeugenolmethyläthers auch andere *Alkyloxyisoeugenolmethyläther*, z. B. *Methoxyisoeugenolmethyläther*, $C_6H_3 \cdot (OCH_3)^1(OCH_2 \cdot OCH_3)^2(CH : CHCH_3)^4$, mit SS. in verd. alkoh. Lsg. behandeln. *Amylooxyisoeugenol*, das Anlagerungsprod. von Amylalkohol an Isosafrol, entsteht beim Erhitzen äquivalenter Mengen von Safrol mit Ätzkali in amylalkoh. Lsg. auf ca. 160°; es ist eine geruchlose Fl., die selbst im Vakuum nur unter teilweiser Zers. destilliert; der daraus in bekannter Weise dargestellte Methyläther geht beim Behandeln mit SS. in verd. alkoh. Lsg. auch in Isochavibetol über.

Kl. 12o. Nr. 123121 vom 2/3. 1900. [3/8. 1901].

Fabrik Chemischer Präparate von Dr. Richard Sthamer, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung von Hydrocellulose aus Cellulose.* Während bei der bekannten Behandlung von Cellulose mit Essigsäure bei 110° eine stets mehr oder weniger braun gefärbte Hydrocellulose entsteht, erhält man eine rein weiſse *Hydrocellulose*, welche sich sandig anfühlt und groſse Widerstandsfähigkeit gegen SS. und Alkalien besitzt,

wenn man die rohe Cellulose in freies Chlor enthaltenden Eisessig einträgt und auf 60—70° unter Umrühren erwärmt. Das Prod. ist der mittels Salzsäure und chlorsaurem Kalium gemäfs Patent 123122 (nachstehend) hergestellten Hydrocellulose sehr ähnlich, während aber die nach vorliegendem Verf. hergestellte Hydrocellulose Acetylderivate von besonderen chemischen u. physikalischen Eigenschaften liefert, reagiert die mittels chlorsaurem Kalium u. Salzsäure hergestellte Hydrocellulose unter den gleichen Bedingungen überhaupt nicht. Die mittels Eisessig und Chlor erhaltene Hydrocellulose löst sich ferner in Salpetersäure zu einer klaren, rotbraunen Fl., aus welcher W. eine an der Oberfläche wie Elfenbein glänzende Nitroverb. fällt.

Kl. 12o. Nr. 123122 vom 2/3. 1900. [3/8. 1901].

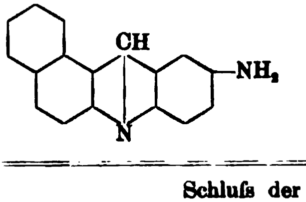
Fabrik Chemischer Präparate von Dr. Richard Sthamer, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung von Hydrocellulose.* Nach VIGNON erhält man durch Einw. von Salzsäure und chlorsaurem Kalium auf Cellulose eine Oxycellulose. Man gelangt nun zu einer einheitlichen *Hydrocellulose*, wenn man das chlorsaure Kalium nur in äufserst geringer, zur Umwandlung der Cellulose in Oxycellulose ungenügender Menge und bei einer ganz bestimmten Temperatur, nämlich von 65—70°, zusetzt; die Rk. tritt sofort unmittelbar nach Zusatz des chlorsauren Kaliums ein. Die hierbei stattfindende schnelle und einheitliche Umsetzung der Cellulose in Hydrocellulose läfst sich ohne den geringen Zusatz von chlorsaurem Kalium nicht bewerkstelligen. Auf 100 kg Cellulose werden nach dem in der Patentschrift angegebenen Beispiel 800 bis 1000 kg Salzsäure von 21° R. und 1—2 kg chlorsaures Kalium verwendet. Die so gewonnene Hydrocellulose stellt ein weifses, sich sandig anfühlendes Pulver dar, welches in erhöhtem Mafse gegen SS. und Alkalien widerstandsfähig ist. Im Gegensatz zu VIGNON's Oxycellulose besitzt die Hydrocellulose keine aldehydischen Eigenschaften — sie reduziert weder ammoniakalische Silberlsg., noch FEHLING'sche Lsg. — und ist in Alkalien und Ammoniak unlöslich.

Kl. 12p. Nr. 123260 vom 25/1. 99. [3/8. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 117472 vom 4/8. 98.; C. **1901**. I. 348.)

Fritz Ullmann, Genf, *Verfahren zur Darstellung von Derivaten des Naphtakridins.* Das durch Patent 117472 (C. **1901**. I. 348) geschützte Verf. zur Darst. von Naphtakridinen aus Formaldehyd, β-Naphtol und p-Toluidin ist insofern verallgemeinerungsfähig, als man an Stelle von p-Toluidin andere primäre aromatische Amine, wie Anilin, o-Toluidin, as-m-Xylidin, Acet-p-phenylendiamin, verwenden kann. Diese Amine werden entweder durch Verschmelzen mit β-Naphtol und Trioxymethylen in das entsprechende Akridinderivat verwandelt, oder man kann das Amin durch Behandeln mit Formaldehyd in die betreffende Formaldehydverb. überführen u. diese dann mit β-Naphtol umsetzen.

Aus β-Naphtol, Anilin u. Trioxymethylen gewinnt man durch Erhitzen auf 160° *Naphtakridin* in gelblichen Krystallen, F. 129,5°. Das *o-Tolunaphtakridin* aus β-Naphtol und Anhydroformaldehyd-o-toluidin schm. nach dem Umkrystallisieren aus Bzl.-Lg. bei 143°. Die aus *as-m-Xylidin* mit alkoh. Kalihydrat und Formaldehyd dargestellte Methylenbase — weifse Krystalle, F. 68° — giebt mit β-Naphtol *Dimethylnaphtakridin*, schwachgelbe Nadeln, F. 152°. Aus Acetyl-p-phenylendiamin und Formaldehyd gewinnt man *Anhydroformaldehyd-acet-p-phenylendiamin* — weifse Krystalle, F. unscharf zwischen 195 und 200° —, das mit β-Naphtol *Acetylamidonaphtakridin*, gelbliche verfilzte Nädelchen aus Alkohol, F. 255°, liefert. Beim Verseifen dieser Acetylverbindung entsteht *Amidonaphtakridin* von nebenstehender Formel, gelbe Nadeln aus Alkohol. F. 238°.



Schlufs der Redaktion: den 5. August 1901.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 12. August 1901.

12d. S. 14134. **Filterpresse.** Wilhelm Sommer, Fürth i. B. 16/10. 1900.

12d. Sch. 15574. **Filter für gashaltige Flüssigkeiten.** Franz Schay, Heidelberg. 20/1. 1900.

12e. R. 12412. **Gase**, Verfahren zur Reinigung von — von Staub. Firma M. M. Rotten, Berlin. 24/8. 98.

12i. B. 25264. **Schwefelsäureanhydrid**, Verfahren zur Darstellung von —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 22/7. 1898.

12i. T. 6828. **Luftverflüssigungsapparate**, Verfahren zum Erhöhen der Kälteerzeugung in —. Charles Eastman Tripler, New York. 25/7. 99.

12k. S. 14685. **Ammoniumnitrat-Natriumnitrat-Gemische.** Verfahren zur Gewinnung eines —. Jean Vilhelm Skoglund, Brooklyn, V. St. A. 5/3. 1901.

Klasse:

12q. K. 21009. **Nitroresorcin**, Verfahren zur Darstellung von —. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 19/3. 1901.

18b. C. 8214. **Chrom-Siliciumstahl**, Manganarmer, gegebenenfalls auch Nickel enthaltender — nebst Verfahren zu seiner Herstellung. Carl Caspar, Ründeroth u. Friedrich Oertel, München. 24/4. 99.

15. August 1901.

22d. L. 14968. **Farbstoffe**, Verfahren zur Darstellung substantiver, schwefelhaltiger —. Levinstein, Limited, Manchester. 11/12. 1900.

39b. B. 29441. **Vulkanisieren**, Verfahren zum — von Gummigegenständen. Augustus Osborn Bourn jr., Bristol, Rhode, Island, V. St. A. 11/6. 1901.

Anzeigen.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

R. FRIEDLAENDER & SOHN in BERLIN NW.

Vor Kurzem erschien in unserem Verlage:

Geschichte und Systematik der

Indigo-Synthesen

mit specieller Berücksichtigung der einschlägigen Patentliteratur.

Von

Arnold Reissert.

27 Seiten gr. 8. — Preis 1 Mark.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Carlstr. 11.

Lager-Cataloge: **Chemie: No. 412, 413, 414.**

No. 412. Chemie I. Reine Chemie.
Geschichte. Alchemie. Zeitschriften. Vermischtes. Lehrbücher. Mineralogische Chemie. Physikalische Chemie.

No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie.
Physiologische Chemie. Agricultur-Chemie. Pharmacie. Nahrungsmittel. Wasser. Luft.

No. 414. Chemie III. Chemische Technologie.
Explosivstoffe. Oele. Farben. Glas. Papier. Metallurgie. Zucker. Gähr.-Chemie.

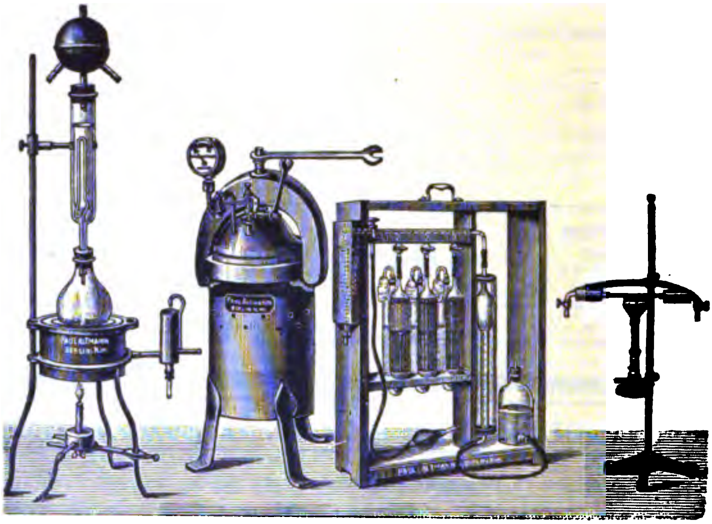
Auf Verlangen werden diese Cataloge gratis und franco gesandt.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrirte Cataloge für Interessenten franco.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Carlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Biograph.-litterar. Handwörterbuch

der

wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. Carl Schaedler.

Preis gebunden in Leinwand ℳ 3.60.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Carlstr. 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.

Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.

Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Junger Chemiker,

bisher Assistent an einem Königl. Institut zu Berlin, sucht zum Eintritt in die Praxis Stellung.

Offerten unter **P. V. 9** durch **Rudolf Mosse, Berlin SW.**

Patente Gegr. 1878

BERLIN N.W.

A. Kuhnt & R. Deissler

· Gebrauchsmuster

Im Verlage von **R. Friedländer & Sohn** in Berlin erschien:

Das genetische System der chemischen Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten in 8., mit 1 lithogr. Tafel. 1893. Preis 4 ℳ.

Inhalt: Die Stammtafel der Elemente. Die Atomgewichte. Die Atomgewichts-Unterschiede. Die Volumgewichte. Die Atomvolume. Die Wärmecapacitäten. Die Atomwärmen. Die Volumwärmen. Die elektrochemische Spannung. Der Magnetismus. Die Werthigkeit. Die unbekannten Elemente. Die organischen Elemente.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: J. Leschinski, Berlin.

Nr. 9. 1901. Bd. II.
S. 569—608.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Professor Dr. **Rudolf Arendt**
in Leipzig, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren:
Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Ing.-Chemiker P. Dauge in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Prof. Dr. E. Fromm in Freiburg i. B. — J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. Mach in Marburg. — Dr. F. Muhlert in Elberfeld. — Dr. Th. Posner in Greifswald. — Dr. B. Prager in Berlin. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Dr. O. Ruff in Berlin. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Prof. Dr. M. Siegfried in Leipzig. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

72. Jahrgang (5. Folge. 5. Jahrgang) 1901. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Allgemeine und physikalische Chemie. H. M. Dawson und J. Mac Crae, Metallammoniakverbb. in wässeriger Lösung 569. — G. Auerbach, Elektrolyse von geschmolzenem Jodblei und Chlorblei etc. 569. — W. Nernst u. E. H. Riesenfeld, Über elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel 569. — P. Curie und A. Debierne, Über die Radioaktivität der Radiumsalze 570. — L. Décombe, Über die Kontinuität der Spektren der festen und flüssigen glühenden Körper 570. — W. J. Busnikow, Über die Absorption von Wasserdämpfen durch bestimmte chemische Stoffe etc. 571. — Gouy, Über die elektrokapillare Wirkung der nicht in Ione dissociierten Moleküle 571.

Anorganische Chemie. Edward Divers u. Tamemasa Haga, Nitrilosulfate 572. — Edward Divers und Masataka Ogawa, Ammonium- und andere Imidosulfite 572. — R. F. Weinland u. H. Prause, Über Verbb. der Tellursäure mit Jodaten, Phosphaten etc. 572. — J. Norman Collie, Über die Zersetzung des Kohlendioxyds etc. 573. — de Forcrand, Thermochemische Unters. der festen Natronhydrate 573. — Jean Sterba, Gewinnung von reinem Ceroxyd 573. — G. Wyrouboff, Einige Bemerkungen zu der Abhandlung von H. P. Stevens über das Metathorium 574. — D. Dobrosserdow, Modifikationen des Jodquecksilbers 574; Über die Typen von Doppelsalzen des Jodquecksilbers mit Jodmetallen 574. — Jouniaux, Einwirkung von Silber auf Bromwasserstoffsäure etc. 574. — A. Mailhe, Wirkung des Cuprihydrats auf die Lösungen der Metallsalze 575. — Massol und Maldès, Löslichkeit der Gemische von Kupfersulfat und Natriumsulfat 575.

Organische Chemie. William A. Bone und David S. Jerdan, Die direkte Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff 576. — T. E. Thorpe und John Holmes, Vorkommen von Paraffinen im Tabaksblatt 576. — J. Rose-Innes u. Sydney Young, Vergleich der thermischen Eigenschaften des Isopentans mit denen des n-Pentans 576. — André Kling, Oxydation des Propylglykols etc. 576. — Félix Bidet, Wirkung des gasförmigen Ammoniaks auf die Chlorhydrate von Aminen der Fettreihe 577. — Marcel Delépine, Unterss. über die Acetale 577. — Guido Schiavon, Konstitution der Derivate der Citronensäure 577. — Frederick B. Power, Ein lösliches Mangancitrat etc. 578. — F. Kaufler und C. Pomeranz, Zur Kenntnis der aliphatischen Carbylamine und Nitrokörper 579. — Hugo Schiff, Methylenmalonamid und Methylenbiuret 579. — Francis R. Japp und

Arthur C. Michie, Reduktion von α-γ-Dibenzoylpropan und Dibenzoyldiphenylbutadiën 579. — N. Kishner. Über ein Amin aus Trimethylencarbonsäure 579. — M. Konowalow, Über das Nitrieren mittels salpetersaurer Salze und Wasser 580. — Paul Cohn, Über die Chlorierung von o-Nitrotoluol 580. — Ernst Friedjung u. Gustav Mofsler, Über Kondensationsversuche von Isobutyraldol mit Anilin 582. — Paul Gordan u. Leonhard Limpach, Beziehungen zwischen physikalischen Konstanten und Konstitution bei Aminoverbb. des Benzols 583. — Raphael Meldola und John Vargas Eyre, Nachträgliche Mitteilungen über Dinitro-o-anisidin etc. 583. — J. T. Hewitt und John N. Tervet, Einwirkung von Brom auf die drei Toluolazophenole 584. — Henri Imbert, Wirkung der Pyridinbasen auf die Tetrahalogenbenzochinone 584. — Arnold Hildesheimer, Über Kondensation von Isobutyraldehyd mit p-Oxybenzaldehyd etc. 584. — P. Petrenko-Kritschenko und E. Eltschaninow, Zur Charakteristik der α-Diketone 585. — G. Mazzara, Einwirkung von Sulfurylchlorid auf den Methylester der Protokatechusäure 585. — Frederick B. Power und Frank Shedden, Der chemische Charakter der sog. Jodtanninverbb. 585. — Martin Onslow Forster u. William Robertson, Studien in der Camphanreihe 585. — Martin Onslow Forster, Studien in der Camphanreihe 586. — Francis R. Japp u. Andrew N. Meldrum, Homologe des Anhydracetonbenzils 586. — A. Buntrock, Zur neueren Entwickelung der Anthrachinonfarbenchemie 586. — L. Marchlewski u. M. Nencki, Umwandlung des Phyllocyanins in Hämopyrrol 587. — Wilhelm Vaubel, Zur Kenntnis des Carbazols 587. — G. Pellizzari u. C. Roncagliolo, Unterss. über das Guanazol 588. — Guido Pellizzari und Cesare Roncagliolo, Über die isomeren Phenylamidoguanidine 591. — G. Pellizzari u. R. Rickards, Verbb. des Amidophenylguanidins mit Aldehyden etc. 592. — R. Fosse, Über die Bromhydrine und Chlorhydrine des angeblichen Dinaphtylenglykols 593.

Physiologische Chemie. Wyndham R. Dunstan und T. A. Henry, Über Natur und Ursprung des Giftes von Lotus Arabicus 593. — Konstantin Archangelski, Über Rhododendrol, Rhododendrin und Andromedotoxin 594. — E. Godlewski u. F. Polzeniusz, Intramolekulare Atmung von Samen 595. — Adolf Jolles u. Josef K. Friedjung, Zur Kenntnis des Eisengehaltes der Frauenmilch etc. 596. — H. Mouton, Über die intracellularen Diastasen der Amiben 596. — Wilhelm Karo, Das Verhalten des Harns nach Gebrauch von Sandelöl 596. — Karl Walko, Über Reduktion und Wirkungen aromatischer Nitrokörper 597. — Herm. Hildebrandt, Über Synthesen im Tierkörper 597. — Rudolph Winternitz, Über die entzündungswidrige Wirkung ätherischer Öle 599. — A. Heffter, Das Verhalten der Kakodylsäure im Organismus 599. — J. Theodore Cash und Wyndham R. Dunstan, Die Pharmakologie des Pseudakonitins und Japakonitins verglichen mit der des Akonitins 599; Die Pharmakologie des Pyrakonitins und Methylbenzakonins in Beziehung zu ihrer chemischen Konstitution 599.

Analytische Chemie. Berthelot, Praktische Methode der Gasanalyse durch Elektrizität 599; Praktische Methoden einer raschen Gasanalyse durch Spektroskopie 600. — E. Saville Peck, Die Gegenwart von Arsenik im Ferrum reductum und seine annähernde Bestimmung 600. — G. Carnielli, Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Borsäure 600. — Theodore W. Richards, Charles F. Mc. Caffrey und Harold Bisbee, Die Okklusion von Magnesiumoxalat durch Calciumoxalat etc. 601. — A. Nessler, Nachweis des Cumarins und Theïns 601. — Rudolf Kunz, Über Vorkommen und Bestimmung der Milchsäure im Weine 601. — H. Joulie, Säuregehalt des Harns 603. — Beschlüsse der im Dienste der Zuckerindustrie thätigen österreichisch-ungarischen öffentlichen Chemiker 603. — F. Strohmer, Protokoll über die Prüfung der für Österreich-Ungarn bestimmten Quarzplatten der internationalen Kommission für einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchung 603. — A. Stift, Vorschläge zu einer einheitlichen Ausführungsvorschrift der Krause'schen Rübenuntersuchungsmethode 604. — A. Schmid und E. Philippe, Zur Unters. der Eierteigwaren 604. — A. Schmid und E. Rüttimann, Versuche, betreffend die Teigprobe nach Halenke und Möslinger 605.

Technische Chemie. D. Miklosich, Käufliches Kupferoxyd 605. — Gustav Rauter, Kupferoxyd für die Glasfabrikation 605. — Balland, Ausbeute der Mehle an Brot 606. — Frédéric Reverdin, Übersicht der neueren Farbstoffe hinsichtlich ihrer Anwendung in der Färberei 606. — W. Will, Unterss. über die Stabilität der Nitrocellulose 606.

Bibliographie 608.

Namenregister.

Archangelski, K. 594.
Auerbach, G. 569.
Balland 606.
Berthelot 599. 600.
Bidet, F. 577.
Bisbee, H. 601.
Bone, W. A. 576.
Buntrock, A. 586.
Busnikow, W. J. 571.
Carnielli, G. 600.
Cash, J. T. 599.
Cohn, P. 580.
Collie, J. N. 573.
Curie, P. 570.
Dawson, H. M. 569.
Debierne, A. 570.
Décombe, L. 570.
Delépine, M. 577.
Divers, E. 572.
Dobrosserdow, D. 574.
Dunstan, W. R. 593. 599.
Eltschaninow, E. 585.
Eyre, J. V. 583.
Forcrand, de 573.
Forster, M. O. 585. 586.

Chemisches Central-Blatt.

1901 Band II. Nr. 9. 28. August.

Allgemeine und physikalische Chemie.

H. M. Dawson und **J. Mac Crae**, *Metallammoniakverbindungen in wässeriger Lösung. Teil III. Salze der alkalischen Erdmetalle.* (J. Chem. Soc. London **79**. 1069—72. August. Leeds. The Yorkshire College. — C. **1901**. II. 385.) FAHRENHORST.

H. M. Dawson und **J. Mac Crae**, *Metallammoniakverbindungen in wässeriger Lösung. Teil IV. Der Einfluſs der Temperatur auf die Dissociation des Kupferammoniumsulfats.* (J. Chem. Soc. London **79**. 1072—76. August. Leeds. The Yorkshire College. — C. **1901**. II. 386.) FAHRENHORST.

G. Auerbach, *Über die Elektrolyse von geschmolzenem Jodblei und Chlorblei in Rücksicht auf die Anwendung des Faraday'schen Gesetzes und die Theorie der Elektrolyse geschmolzener Salze.* Die Verss. mit Jodblei sind auf die Aufklärung der von HELFENSTEIN (Z. anorg. Chem. **23**. 255; C. **1900**. I. 893) gefundenen Abweichungen vom FARADAY'schen Gesetze gerichtet. Die deshalb gemutmaſste B. von PbJ_4 findet nach den analytischen Ergebnissen nicht, wenigstens nicht in nennenswertem Umfange statt. Der Vf. bringt die Abweichungen mit der Löslichkeit des Jods in der Schmelze in Zusammenhang. — Die Versuche mit Chlorblei wurden besonders mit Bezug auf die Frage unternommen, wie weit das FARADAY'sche Gesetz auch für die Vorgänge an der Anode gilt. Die analytisch bestimmte Ausbeute ist an der Anode anfänglich wesentlich kleiner als die an der Kathode, doch gleicht sich der Unterschied nach einiger Zeit aus. Der gröſsere Verlust rührt allem Anschein nach von der Chloraufnahme durch die Kohle her. Unter Einschränkung der Umstände, welche ebenfalls Verluste bedingen, lieſsen sich jedoch Ausbeuten erzielen, welche den theoretischen sehr nahe kommen.

Die Prüfung der von LORENZ (Z. anorg. Ch. **23**. 97; C. **1900**. I. 643) angegebenen Beziehung zwischen dem depolarisierten und dem wahren Polarisationswerte und der Ausbeute ergab nur einen annähernden Anschluſs an die wirklichen Verhältnisse. Die Übereinstimmung ist noch für tiefere Temperaturen am besten. Ein Gemisch von Bleioxyd und Bleichlorid zeigt an der Kathode ganz normale Verhältnisse in Bezug auf Ausbeute. An der Anode findet dagegen Entw. von Sauerstoff statt, der die Kohle oxydiert. Nach den optischen Eigenschaften eines durch die Lsgg. von Blei in Chlorblei gesandten Lichtkegels sind diese Zustände als wirkliche Metalllsgg. und nicht als Suspensionen anzusehen. Eine weitere Bestätigung dieser Auffassung sieht der Vf. in der Beschaffenheit des metallischen Kadmiums, welches beim Behandeln einer Lsg. von Cd in $CdCl_2$ mit W. in krystallinischen, resp. knolligen Stückchen zurückbleibt. (Z. anorg. Ch. **28**. 1—45. 31/7. [10/6.] Zürich. Elektrochem. Lab. d. Polytechnikums.) BÖTTGER.

W. Nernst u. **E. H. Riesenfeld**, *Über elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel.* Es wird die mathematische Behandlung der S. 6 beschriebenen Phänomene mitgeteilt. Die experimentellen Ergebnisse dürfen als Bestätigung der Forderungen angesehen werden, die sich aus der Theorie ergeben,

nämlich, daſs die Überführungszahl von der Länge der trennenden Phenolschicht, von der Konz. des Elektrolyts, von der Dauer der Elektrolyse und der Stromstärke unabhängig ist. Die Vff. heben die Analogie dieser Erscheinung mit dem Peltiereffekt hervor. (Nachr. k. Ges. Wiss. Göttingen. **1901**. 54—61. 2/8. [9/3.] Göttingen. Inst. f. physik. Chemie.) Böttger.

P. Curie und **A. Debierne**, *Über die Radioaktivität der Radiumsalze.* Früheren Beobachtungen der Vff. zufolge kann man mit Hilfe der Radiumsalze irgend einem Körper, z. B. destilliert. W., temporär radioaktive Eigenschaften mitteilen. W. kann, auſser durch Dest. einer Radiumchloridlsg. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 768; C. **1901**. I. 989) schon dadurch aktiv gemacht werden, daſs man in einem gut verschlossenen Gefäſs 2 Krystallisierschalen aufstellt, von denen die eine eine Radiumsalzlsg., die andere destilliertes W. enthält. Nach einer gewissen Zeit ist das dest. W. aktiv geworden. Oder aber man hängt eine mit einer Radiumsalzlsg. gefüllte, fest verschlossene Celluloidkapsel — das Celluloid wirkt als halbdurchlässige Membran — in W. ein, welches sich in einem verschlossenen Gefäſs befindet. Die Aktivität der Salzlsg. teilt sich dem äuſseren W. mit. — Das aktivierte W. kann eine ziemlich starke, ja selbst eine stärkere Aktivität, als die des aktivierenden Körpers erhalten. In verschlossenen Röhren aufbewahrt, verliert das W. in einigen Tagen den gröſsten Teil seiner Aktivität, im offenen Gefäſs tritt der Verlust der Aktivität noch viel schneller ein, und zwar um so schneller, je gröſser die der Luft ausgesetzte Oberfläche des W. ist. Eine Radiumsalzlsg. zeigt, im offenen Gefäſs der Luft ausgesetzt, das gleiche Verhalten, jedoch erhält die entaktivierte Lsg. im Gegensatz zum entaktivierten W. ihre ursprüngliche Aktivität zurück, wenn sie wieder eine gewisse Zeit in verschlossenen Röhren aufbewahrt worden war.

Diese Erscheinungen lassen sich durch folgende Hypothese erklären. Man kann jedes Radiumatom als kontinuierliche, konstante Energiequelle der Radioaktivität betrachten. Die durch das Radium in einem Körper angehäufte Radioaktivität neigt dazu, sich auf zweierlei Weise zu zerstreuen, nämlich durch Strahlung und durch Leitung. Der Energieverlust eines radioaktiven Körpers durch Strahlung oder Leitung ist um so gröſser, je bedeutender die Menge der in ihm aufgehäuften Energie war. Es wird sich notwendigerweise ein Gleichgewichtszustand herstellen, indem die in dem Körper angehäufte radioaktive Energie so lange zunehmen wird, bis der Energieverlust (durch Strahlung und Leitung) und die durch das Radium bewirkte, kontinuierliche Energiezunahme sich gegenseitig ausgleichen. Diese Art der Auffassung findet ihre Analogie in der Wärmelehre. Man kann die Radioaktivität als ein Analogon der Temperatur betrachten, charakterisiert durch die Intensität der Strahlung. Man könnte ebensogut von einer Kapazität für die Radioaktivität sprechen, wie von einer Wärmekapazität. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 276—79. [29/7.*].) Düsterbehn.

L. Décombe, *Über die Kontinuität der Spektren der festen und flüssigen glühenden Körper.* Bedenkt man, daſs jedes Mol. aus einer gewissen Menge kleinster Teile zusammengesetzt ist, von denen jedes unter gegebenen Bedingungen nur einen einzigen Lichtstrahl von bestimmter Dauer aussenden kann, so wird die Anzahl der Lichtstrahlen in irgend einem Spektrum notwendigerweise eine begrenzte sein, und infolge dessen die experimentelle Kontinuität des Spektrums nur eine scheinbare sein können. Von diesem Gesichtspunkte aus giebt Vf. für diese scheinbare Kontinuität folgende Erklärung. In den festen und flüssigen Körpern sind die Moleküle einander nahe genug, um sich gegenseitig beeinflussen zu können. Die Dauer der von einem gegebenen Mol. ausgehenden, verschiedenen Lichtstrahlen hängt daher in hohem Grade von der Wirkung der umliegenden Moleküle ab, eine Wirkung, die übrigens in jeder Entfernung über die Linie ϱ der molekularen Aktivität hinaus un-

merklich ist. Die tiefer gelegenen Moleküle der glühenden, als homogen angenommenen M. befinden sich alle unter den gleichen mechanischen Bedingungen und geben unter einander identische Spektren. Anders verhält es sich mit den in der Oberflächenschicht bis zur Tiefe ϱ liegenden Molekülen. Jedes derselben unterliegt von Seiten der benachbarten Moleküle störenden Einwirkungen, die um so schwächer sind, je näher das Mol. der Oberfläche ist. Es ergiebt sich hieraus, dafs die verschiedenen Regionen der Oberflächenschicht Lichtstrahlen aussenden, die sich um so mehr von denen unterscheiden, die von den tiefer gelegenen Molekülen ausgehen, je näher die betreffende Region der Oberfläche ist. Wenn man annimmt, dafs in der Verteilung der Moleküle keine besondere Richtung obwaltet, so sieht man, dafs im allgemeinen sich in der Oberflächenschicht eine sehr grofse Zahl von Molekülen in verschiedenen Abständen von der freien Oberfläche befinden wird. Diese Moleküle werden eine Reihe glänzender Linienspektren geben, die sich progressiv voneinander unterscheiden und deren Übereinanderlage wie ein ganzes, anscheinend ununterbrochenes Spektrum erscheinen wird.

Die Interpretation führte zu einer annähernden Berechnung des mittleren molekularen Zwischenraumes bei den festen und flüssigen Körpern. Der gefundene Wert, nämlich $^1/_{3000}$ Mikron als untere Grenze stimmt ziemlich gut mit dem von Lippmann und W. Thomson als Moleküldurchmesser berechneten überein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 282—84. [29/7.*].) Düsterbehn.

W. J. Busnikow, *Über die Absorption von Wasserdämpfen durch bestimmte chemische Stoffe und über die Verteilung des absorbierten Wassers zwischen zweien gleich-, resp. ungleichartigen Stoffen.* (Fortsetzung zu C. **1901**. I. 82.) Vf. giebt Zahlen über die Verteilung von W. zwischen drei, resp. vier Schwefelsäuremassen verschiedener Konzentration und erörtert die dabei auftretenden, an bestimmte Hydratationsstufen gebundenen Regelmäfsigkeiten. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 412—27. 14/7. [14/3.] Kasan.) Dauge.

Gouy, *Über die elektrokapillare Wirkung der nicht in Ione dissociierten Moleküle.* Vf. hat die hinsichtlich der elektrokapillaren Eigenschaften einiger organischer Verbb. in wss. Lsg. erhaltenen Resultate (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 822; C. **1901**. I. 1029) eingehend studiert und zu diesem Zweck 160 Verbb. in n. Na_2SO_4-Lsg. untersucht. — Als Abscisse der Kurve sind die Potentialdifferenzen V der breiten Hg-Schicht und der Hg-Säule, als Ordinate die Höhen h dieser Säule eingetragen. Die Kurven der organischen Körper sind sehr verschieden und entfernen sich oft von der Form der Pseudoparabel, die bei diesen Verbindungen die gewöhnliche ist; $\frac{d^2h}{dV^2}$ behält stets das gleiche Vorzeichen.

Die Wirkung der organischen Körper besteht immer in einer Depression oder Abnahme von h. Diese Depression ist oft gegen die Mitte der Kurve hin bemerkbar und verschwindet gegen die Enden derselben, bezw. nimmt in derselben Richtung ab. Die aktiven Elektrolyten dagegen zeigen unter diesen Bedingungen wachsende Depression der positiven Seite. In diesem Punkte scheint der charakteristische Unterschied der Wirkung der aktiven Moleküle und der aktiven Anione zu liegen.

In vielen Fällen ist das Maximum der Kurve auf der positiven Seite gelegen, u. die Depression ist am bedeutendsten auf der entgegengesetzten Seite; in diesem Fall spricht man von einer positiven, im umgekehrten Falle von einer negativen Kurve. — Gewisse Körper geben ziemlich regelmäfsig abgerundete Kurven, meistens aber besitzen die Kurven einen gleichsam geradlinigen, mehr oder weniger geneigt stehenden Teil, der mit dem übrigen Teil der Kurve durch 2 mehr oder weniger scharfe Winkel verbunden ist. — In ein und derselben Familie sind die Eigentümlichkeiten der Kurve um so schärfer ausgeprägt, je höher das Molekulargewicht ist; dasselbe gilt

von der Aktivität, insofern als die wl. Verbb. beträchtliche Depressionen zeigen auf Kosten einer elektrokapillaren Viskosität, die in mittleren Verdünnungen nicht merkbar ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 284—86. [29/7.*].) DÜSTERBEHN.

Anorganische Chemie.

Edward Divers und **Tamemasa Haga**, *Nitrilosulfate.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 389). Ammoniumnitrilosulfat (FRÉMY, Ann. Chim. Phys. **15**. 408) hat die Zus. $N(SO_3NH_4)_3 + 2H_2O$. (J. Chem. Soc. London **79**. 1093—99. August.) FAHRENHORST.

Edward Divers und **Masataka Ogawa**, *Ammonium- und andere Imidosulfite.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 389). Bariumammoniumimidosulfit besitzt die Zus. $Ba(SO_2NHSO_2NH_4)_2$. — Behandelt man, wie angegeben, das rohe Ammoniumimidosulfit mit 95%igem A., so geht ein Körper in Lsg., der sich beim Abdunsten im Exsikkator in kurzen, dicken Prismen der Zus. $4NH_3 \cdot 5SO_2$ abscheidet. Sie sind neutral, besitzen bitteren Geschmack, zerfliefsen leicht und sind ll. in W. Die Lsg. ist unbeständig, frisch bereitet giebt sie mit Ba-Salzen keine Fällung, mit KOH entwickelt sie NH_3. Jodlsg. wird nicht, k. $KMnO_4$-Lsg. nur langsam entfärbt. Die Verb. kann aus alkoh. Ammoniak umkrystallisiert werden. Die früher erwähnte krystallinische Verb. der annähernden Zus. $9NH_3 \cdot 8SO_2$ war jedenfalls ein Gemisch des obigen Salzes mit Imidosulfit und Amidosulfat. Die Konst. der Verb. soll weiter erforscht werden. (J. Chem. Soc. London **79**. 1099—1103. August.) FAHRENHORST.

R. F. Weinland u. **H. Prause**, *Über Verbindungen der Tellursäure mit Jodaten, Phosphaten und Arsenaten.* Über die Verbb. mit Jodaten ist das Wesentlichste schon (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1015; C. **1900**. I. 1091) mitgeteilt. II. Tellurphosphate. *Kaliumtellurdiphosphat*, $P_2O_5 \cdot TeO_3 \cdot 1{,}5K_2O \cdot 4{,}5$ bezw. $17{,}5H_2O$. Das wasserreiche Salz krystallisiert aus Lsgg., die die Komponenten in der der Formel entsprechenden Menge oder auch Phosphor- und Tellursäure in wesentlich anderem Verhältnisse enthalten, wenn nur H_3PO_4 u. KOH in einem zwischen dem primären und sekundären Phosphat liegenden Verhältnis stehen. Wenn keine freiwillige Ausscheidung eintritt, wird die Lsg. über Schwefelsäure oder durch Eindampfen jedoch unterhalb 40° konzentriert. Ebenso darf beim Umkrystallisieren die Temperatur von 40° nicht überschritten werden. Das Salz bildet farblose, glänzende, lange, zuweilen flache Nadeln, die leicht verwittern u. in W. sll. sind. Das Salz mit $4{,}5H_2O$ bildet sich bei Vermehrung der Phosphorsäure in den Lsgg. und scheidet sich aus der Mutterlauge des wasserreicheren Salzes aus. Es bildet Drusen und sternförmige Rosetten, die nicht verwittern. Ein entsprechendes *Rubidiumsalz* mit $4{,}5H_2O$ verhält sich analog. — Das *Natriumsalz*, $P_2O_5 \cdot 2TeO_3 \cdot 2Na_2O \cdot 9H_2O$, wird am sichersten aus Lsgg. erhalten, die Phosphorsäure, Tellursäure u. Natriumhydroxyd im Verhältnis 2:1:2 enthalten. Es bildet hexagonale, hemimorphe Krystalle, die über Schwefelsäure nicht verwittern, in W. zwl. sind. — *Ammoniumtellurdiphosphat*, $P_2O_5 \cdot TeO_3 \cdot 2(NH_4)_2O \cdot 4H_2O$, entsteht, wenn auf 1 Mol. H_3PO_4 1,75 Mol. NH_3 vorhanden sind, bei geringeren Mengen von Ammoniak entsteht das *Triphosphat*, $3P_2O_5 \cdot 2TeO_3 \cdot 4(NH_4)_2O \cdot 11H_2O$. Das erstere bildet trikline, vierseitige Platten, die in W. ll. sind, das Triphosphat bildet flache Prismen oder derbe Platten, die nicht verwittern. — III. Die *Tellurarsenate* entsprechen nach B. und Eigenschaften den beschriebenen Tellurphosphaten. Es wurden erhalten das *Natriumtellurmonoarsenat*, *Ammoniumtellurdiarsenat* und *Ammoniumtellurtriarsenat*, dagegen nicht das Kalium- und Rubidiumsalz. — Über die Konstitution der Salze äufsern die Vff. einige Vermutungen, die nach ihrer

eigenen Meinung noch ganz im Bereich des Hypothetischen liegen. (Z. anorg. Ch. **28.** 45—70. 31/7. [17/6.] München. Lab. f. angew. Ch. d. Univ.) BÖTTGER.

J. Norman Collie, *Über die Zersetzung des Kohlendioxyds bei der Einwirkung der elektrischen Entladung bei niedrigen Drucken.* (J. Chem. Soc. London **79.** 1063—69. August. Research Laboratory of The Pharmaceutical Society of Great Britain. — C. **1901.** II. 391.) FAHRENHORST.

de Forcrand, *Thermochemische Untersuchung der festen Natronhydrate.* Die Lösungswärme des NaOH beträgt bei 21,5° +10,305 Cal., d. h. für jeden Grad über 10,5° (9,78 Cal. nach BERTHELOT) steigt die Lösungswärme um 0,048 Cal. Beim KOH betrug der letztere Wert 0,049 Cal. — Aufser dem Hydrat $NaOH \cdot H_2O$ existiert noch ein zweites, welches die Zus. $3NaOH \cdot 2H_2O$ besitzt. Das Hydrat $2NaOH \cdot 7H_2O$ wurde vom Vf. nicht studiert. — Die ersten Anteile des vom NaOH zur B. von $NaOH \cdot H_2O$ fixierten W. entwickeln weniger Wärme, als die folgenden, u. zwar das erste Drittel 1,2, das zweite Drittel 1,9 und das letzte Drittel 2,0 Cal. (Vgl. S. 459). Eine Erklärung für diese Erscheinung vermag Vf. nicht zu geben. — Während KOH (Lösungswärme 12,95 Cal.) begieriger W. anzieht, als NaOH (Lösungswärme 10,305 Cal.), und demnach ersteres ein besseres Trockenmittel ist, als letzteres, verhalten sich die Hydrate anders. Bereits bei $KOH + \frac{1}{2}H_2O$ u. $NaOH + \frac{1}{2}H_2O$ schneiden sich die beiden Kurven der Lösungswärme, beide Hydrate sind also als Trockenmittel gleichwertig; bei noch höherem Wassergehalt entwickeln die Hydrate des NaOH bereits eine gröfsere Lösungswärme, als die des KOH. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133.** 223—26. [22/7.*].) DÜSTERBEHN.

Jean Sterba, *Gewinnung von reinem Ceroxyd.* Vf. hat das Verf. von WYROUBOFF und VERNEUIL zur Darst. reinen Ceroxyds (C. r. d. l'Acad. des sciences **124.** 1233; C. **97.** II. 98) in folgender Weise abgeändert. Eine durch Auflösen von Ceroxalat in HNO_3 gewonnene Ceronitratlsg., welche 1°/₀ freie S. enthält, wird in einer Platinschale, die gleichzeitig als Anode dient, unter Benutzung einer Platinblechkathode mit einem Strom $N.D._{100}$ = 0,5 bis 0,7 Amp. und 2 Volt bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert. In 2 bis 3 Stunden hat sich der gröfste Teil des Ceronitrats in Cerinitrat verwandelt, ohne dafs bei Ggw. einer genügenden Menge freier S. sich ein Nd. gebildet hätte. Die Ggw. von Ammoniumnitrat stört nicht. Man verd. die Fl. mit dem 20fachen Volum W., neutralisiert sie mit verd. NH_3, wobei ein schwach gelb gefärbter Nd. entsteht, verd. sie weiter, bis ein Verhältnis von 1 Teil Ce auf 30 Teilen W. erreicht ist, und versetzt sie mit 1°/₀₀ Ammonsulfat. Man wäscht den sehr reinen Nd. mit einer Lsg., die 5°/₀ Ammonnitrat und 1°/₀₀ Ammonsulfat enthält, 7- bis 8 mal, löst ihn wieder in HNO_3, dampft die Lsg. ein, nimmt mit W. wieder auf, setzt, ohne den gebildeten Nd. zu berücksichtigen, 5°/₀ Ammonnitrat hinzu und elektrolysiert von neuem. Der Prozefs wird so oft wiederholt, bis die Cerlsg. kein Absorptionsspektrum mehr zeigt, was nach dreimaliger Elektrolyse erreicht sein wird.

Auf diese Weise wird das Ce von allen seltenen Erden mit Ausnahme des Th getrennt. Um auch dieses zu entfernen, löste Vf. den Nd. nach dem Verf. von BRAUNER (J. Chem. Soc. London **73.** 951) in mit Na_2SO_4 gesättigter verd. H_2SO_4 und behandelte ihn nach der Umwandlung zunächst in Oxalat und dann in Nitrat mit H_2O_2 nach dem Verf. von WYROUBOFF und VERNEUIL (C. r. d. l'Acad. des sciences **126.** 340; C. **98.** I. 529). — Das durch Glühen des Oxalats gewonnene Oxyd war infolge eines geringen Nitridgehaltes nicht völlig weifs, erhielt aber ein schneeweifses Aussehen, nachdem es mit KOH verschmolzen und mit W. und HNO_3 gewaschen worden war. Das durch starkes Glühen des Sulfats gewonnene Oxyd oder das krystallinische Oxyd färbten sich unter den gleichen Verhältnissen nur sehr wenig. —

Reiner H reduziert das CeO_2 zu einem dunkel indigoblauen Gemisch von CeO_2 und Ce_2O_3. Das gleiche Prod. entsteht beim Erhitzen des Oxyds mit reinem Zn; Cd reagiert nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 221—23. [22/7.*].) DÜSTERBEHN.

G. **Wyrouboff**, *Einige Bemerkungen zu der Abhandlung von H. P. Stevens über das Metathorium.* Der Vf. weist auf einige Irrtümer STEVENS (Z. anorg. Ch. **27**. 41; C. **1901**. I. 1034) hin, die demselben infolge Nichtberücksichtigung der vom Vf. mit A. VERNEUIL veröffentlichten Arbeiten (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 863; **128**. 501; C. **99**. I. 14. 726) untergelaufen sind. (Z. anorg. Ch. **28**. 90—91. 31/7. [21/4.].) BÖTTGER.

D. **Dobrosserdow**, *Über die Modifikationen des Jodquecksilbers.* Vf. bespricht die neueren Arbeiten über diesen Gegenstand und geht dann auf seine eigenen Vers. ein. — Legt man auf eine Tablette aus fester Kohlensäure ein dünnes Uhrglas mit trockenem roten, krystallinischen HgJ_2, so bemerkt man einen allmählichen Übergang der roten in eine gelbe Farbe. Die Erscheinung ist schon von CASTLE neben anderen beobachtet und durch Dissociation erklärt worden. Eine derartige Deutung der Erscheinung scheint dem Vf. im vorliegenden Fall unwahrscheinlich; ebenso ist kaum anzunehmen, daſs das rote HgJ_2, welches aus dem gelben unter Wärmeentwickelung gewonnen wird, wieder in diese Modifikation bei starker Abkühlung übergeht. Eine Farbenveränderung ist vielmehr auch in Fällen möglich, wo von Dissociation oder Strukturveränderung kaum die Rede sein kann. So verändern z. B. Jod und Schwefel ihre Farbe bei starker Abkühlung beträchtlich. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 384—87. 18/7. Kasan. Univ.-Lab.) LUTZ.

D. **Dobrosserdow**, *Über die Typen von Doppelsalzen des Jodquecksilbers mit Jodmetallen.* Es lassen sich zwei Reihen von Doppelsalzen aufstellen. Die eine hat die Zus. $M'J \cdot HgJ_2$ oder $M'HgJ_3$, die zweite $2M'J \cdot HgJ_2$ oder $M_2'HgJ_4$, wo M' ein einwertiges Metall ist. Die Doppelsalze vom ersten Typus scheiden sich zuerst aus und sind durch W. zersetzbar, die vom zweiten Typus bilden sich aus der Mutterlauge und sind ziemlich beständig. SiJ giebt nur ein Doppelsalz der zweiten Reihe. Für die zweiwertiger Metalle haben wir in Analogie die beiden Typen $M''Hg_2J_6$ ($= H_2Hg_2J_6 = 2HHgJ_3$) und $M''HgJ_4$ ($= H_2HgJ_4$). Für drei- und vierwertige Metalle wären die Typen $M'''Hg_3J_9$, $M'''Hg_6J_{12}$ oder $M'''J_3 \cdot 3HgJ_2$, $2M'''J_3 \cdot 3HgJ_2$ und $M''''Hg_4J_{12}$, $M''''Hg_2J_8$ oder $M''''J_4 \cdot 4HgJ_2$, $M''''J_4 \cdot 2HgJ_2$ aufzustellen. Derartige Doppelsalze sind bis jetzt noch nicht bekannt. Diesen Verbb. liegen die SS. $HHgJ_3$ und H_2HgJ_4 zu grunde, als deren Anhydrid HgJ_2 anzusehen wäre. Es giebt Anzeichen, welche für die Existenz dieser SS. sprechen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 387—92. 18/7. Kasan. Univ.-Lab.) LUTZ.

Jouniaux, *Über die Einwirkung von Silber auf Bromwasserstoffsäure und über die umgekehrte Reaktion.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 883; **132**. 1270; C. **1900**. I. 99; **1901**. II. 91.) Erhitzt man bei genügend hoher Temperatur und progressiv wachsender Einwirkungsdauer metallisches Ag mit trockenem HBr, so vermindert sich die anfangs bedeutende Reaktionsgeschwindigkeit und wird schlieſslich gleich Null. Das Gleiche ist der Fall bei der umgekehrten Rk., der Einw. von H auf AgBr. Erhitzt man in geschlossenen Röhren bei konstanter Temperatur AgBr mit H unter wechselndem Druck, so ist der HBr-Gehalt des im Gleichgewicht befindlichen Gasgemisches um so gröſser, je niedriger der Druck zu Beginn des Vers. war. Die Unters. des Einflusses der Temperatur auf den Grenzzustand der beiden Rkk. $Ag + HBr \rightleftarrows AgBr + H$ hat ergeben, daſs sich die Grenzen zwischen 0° und 700° vermischen. Im System waren gebildet worden oder waren vorhanden an HBr bei 448° ca. 3%, bei 550° 8,41%, bei 600° 10,68%, bei 650° 13,47%, bei 700° 15,64%. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 228—31. [22/7.*].) DÜSTERBEHN.

A. Mailhe, *Wirkung des Cuprihydrats auf die Lösungen der Metallsalze.* Vf. studierte im weiteren Verlauf seiner Arbeit (S. 90 u. 266) die Einw. der beiden Hydrate, $Cu(OH)_2$ u. $Cu_4O_3(OH)_2$, und in einzelnen Fällen auch die des schwarzen Oxyds CuO auf die Lsgg. verschiedener Chloride und Bromide. — Salze des Hg: Das Tetracuprihydrat, $Cu_4O_3(OH)_2$ und das CuO reagieren auf Lsgg. des $HgCl_2$ und $HgBr_2$ nicht; das blaue Hydrat, $Cu(OH)_2$, bildet mit einer $HgCl_2$-Lsg. erst in der Siedehitze amorphes, grünes, *basisches Quecksilberkupferchlorid*, $HgCl_2 \cdot 3CuO \cdot H_2O$. — Salze des Zn: $Cu_4O_3(OH)_2$ erzeugt in Berührung mit einer $ZnCl_2$-, bezw. $ZnBr_2$-Lsg. allmählich, rascher in der Siedehitze, blaues, mikrokrystallinisches, *basisches Zinkkupferchlorid*, $ZnCl_2 \cdot 3CuO \cdot 4H_2O$, bezw. grünes, mikrokrystallinisches, *basisches Zinkkupferbromid*, $ZnBr_2 \cdot 3CuO \cdot 4H_2O$. Schwarzes CuO liefert beim Erhitzen mit einer $ZnBr_2$-Lsg. ein grünes, mikrokrystallinisches, basisches Doppelbromid von der Zus. $ZnBr_2 \cdot 3CuO \cdot 2H_2O$. — Salze des Mn: $Cu_4O_3(OH)_2$ geht in Berührung mit einer $MnCl_2$-Lösung in das grüne, mikrokrystallinische, $Cu(OH)_2$ in das amorphe, *basische Mangankupferchlorid*, $MnCl_2 \cdot 2CuO \cdot 6H_2O$, über. — Salze des Co: $Cu_4O_3 \cdot (OH)_2$ bildet mit ziemlich konz. Lsgg. von $CoCl_2$, rasch in der Hitze, ein grünes, krystallinisches, *basisches Kobaltkupferchlorid*, $CoCl_2 \cdot 3CuO \cdot 4H_2O$. $Cu(OH)_2$ bildet unter den gleichen Bedingungen ein amorphes Salz gleicher Zus., CuO beim längeren Erhitzen einen grauen, krystallinischen Nd. — Salze des Ni: Bei der Einw. von $Cu_4O_3(OH)_2$ auf eine $NiCl_2$-Lsg. entsteht in der Kälte ein hellgrünes, mikrokrystallinisches, *basisches Nickelkupferchlorid*, $NiCl_2 \cdot 2CuO \cdot 6H_2O$, in der Hitze dagegen ein amorphes, gelatinöses Salz gleicher Zus. $Cu(OH)_2$ erzeugt in Berührung mit einer k. $NiCl_2$-Lsg. einen amorphen, grünen Nd. von der Zus. $NiCl_2 \cdot 3CuO \cdot 4H_2O$. Durch Einw. von $Cu_4O_3(OH)_2$ oder CuO auf eine $NiBr_2$-Lösung entsteht, vor allem in der Hitze, das krystallinische, *basische Nickelkupferbromid*, $NiBr_2 \cdot 2CuO \cdot 2H_2O$. — Salze des Cd: $Cu_4O_3(OH)_2$ erzeugt, vor allem in der Hitze, mit einer $CdCl_2$-Lösung das graue, krystallinische, *basische Kadmiumkupferchlorid*, $CdCl_2 \cdot 2CuO \cdot 6H_2O$. — Salze des Pb: $Cu_4O_3(OH)_2$ erzeugt mit einer k. $PbCl_2$-Lsg. ein Bleioxychlorid, zugleich färbt sich die Flüssigkeit blau. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 226—28. [22/7.*].)

DÜSTERBEHN.

Massol u. Maldès, *Über die Löslichkeit der Gemische von Kupfersulfat und Natriumsulfat.* Nach Beobachtungen von RÜDORFF (POGG. Ann. **148**. 455 u. Journ. de Phys. **2**. 366) löst sich ein Gemisch von $CuSO_4$ und Na_2SO_4 in W. in einem ganz bestimmten Verhältnis, gleichviel in welchem relativen Mengenverhältnis die beiden Salze angewendet werden; beide Salze befanden sich dem W. gegenüber im Überschuſs. 100 Tle. W. l. nach RÜDORFF bei 15° 20,7 Tle. Kupfersulfat u. 15,9 Tle. Natriumsulfat. — Vff. haben untersucht, ob sich auch bei anderen Temperaturen ein derartiger Gleichgewichtszustand bildet, und zu diesem Zweck Verss. mit Gemischen aus 3 Mol. $CuSO_4$ und 1 Mol. Na_2SO_4 (I.), 1 Mol. $CuSO_4$ und 1 Mol. Na_2SO_4 (II.), und 1 Mol. $CuSO_4$ und 3 Mol. Na_2SO_4 (III.) bei 10, 15, 30 u. 50° angestellt. Die Resultate sind in nachstehender Tabelle enthalten. 100 g W. lösen:

	T = 10°		T = 15°		T = 30°		T = 50°	
	$CuSO_4$	Na_2SO_4	$CuSO_4$	Na_2SO_4	$CuSO_4$	Na_2SO_4	$CuSO_4$	Na_2SO_4
I.	19,75	12,49	20,69	15,88	22,03	16,36	32,37	11,75
II.	19,70	12,50	20,75	15,90	21,00	20,14	31,45	13,41
III.	19,69	12,55	20,70	15,92	15,28	22,70	28,76	15,25

Die bei 15° erhaltenen Werte stimmen mit den RÜDORFF'schen gut überein. Bei 10° ist die Zus. der Lsg. ebenfalls, wenn auch nicht die gleiche, so doch unveränderlich, gleichviel in welchem relativen Mengenverhältnis das Salzgemisch verwendet wurde. Bei 30 u. 50° bestimmt dagegen ein Überschuſs des einen oder des anderen Salzes die Zus. des in Lsg. gehenden Salzgemisches.

Bemerkenswert ist der Umstand, daſs sich die beiden Salze nicht im Verhältnis ihrer Molekulargewichte, sondern einfach zu gleichen Gewichtsteilen ersetzen. Es beträgt das Gesamtgewicht der gel. Salze bei 10° 32,24, 32,20, 32,24, bei 15° 36,57, 36,65, 36,62, bei 30° 38,39, 41,14, 37,98, bei 50° 44,12, 44,86, 44,01. Die einzige Unregelmäſsigkeit ist beim Gemisch II, gel. bei 30°, vorhanden; diese Temperatur bedeutet das Minimum der Löslichkeit des $CuSO_4$ für dieses Gemisch und liegt sehr nahe dem Maximum der Löslichkeit des Na_2SO_4. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 287—89. [29/7.*].) Düsterbehn.

Organische Chemie.

William A. Bone und **David S. Jerdan**, *Die direkte Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff. Teil II.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 394). Vff. geben eine sehr eingehende Beschreibung der zur Isolierung des Methans und zur Identifizierung des Äthans neben Methan angewandten Apparate und Methoden. Sie sind der Ansicht, daſs das Äthan, welches sich neben Methan und Acetylen bildet, wenn der elektrische Lichtbogen in H-Atmosphäre zwischen Kohlenspitzen übergeht, direkt aus seinen Elementen entsteht und nicht durch Zers. des Methans oder Acetylens. Die Zus. des Gasgemisches im Falle des Lichtbogens ist, wenn Gleichgewicht eingetreten ist, eine etwas andere als früher angegeben, nämlich:

Wasserstoff	90—91 %	Methan	1,25 %
Acetylen	7—8 %	Äthan	0,75 %

(J. Chem. Soc. London **79**. 1042—63. August. Manchester. The Owens College.) Fahrenhorst.

T. E. Thorpe u. **John Holmes**, *Über das Vorkommen von Paraffinen im Tabaksblatt.* (J. Chem. Soc. London **79**. 982—86. August. London. The Government Laboratory. — C. **1901**. II. 395.) Fahrenhorst.

J. Rose-Innes u. **Sydney Young**, *Vergleich der thermischen Eigenschaften des Isopentans mit denen des n-Pentans.* Eine eingehendere Bearbeitung der diese Stoffe betreffenden experimentellen Daten hat zu einer Beziehung zwischen den Abweichungen vom Boyle'schen Gesetz geführt, die durch folgenden Ausdruck dargestellt wird: $\frac{RT-p_i v}{RT-p_n v} = a$ konst. $= \lambda$, wo p_n, resp. p_i die gleichen Temperaturen und Volumen entsprechenden Drucke des Normal-, resp. Isopentans sind. In der Nähe des kritischen Punktes vom Normalpentan wurde $\lambda = 0{,}9463$ gefunden. Das Gesetz wurde durch Vergleich der aus den mit Hilfe der Beziehung berechneten und den experimentell bestimmten Werten von $p_i v$ als Funktion von $v^{-1/2}$ gezeichneten Kurven geprüft. Die Kurven entsprechen den Temperaturen 280°, 240°, 200°, 160° u. 120° C. Bei den Kurven für 240° bestehen bei den kleinen Volumen entsprechenden Werten Abweichungen von wenig über 1 %, von denen nicht sicher steht, ob sie von der beschränkten Gültigkeit des Gesetzes oder von experimentellen Fehlern herrühren. (Philos. Mag. [6] **2**. 208—10. August.) Böttger.

André Kling, *Oxydation des Propylglykols durch das Mycoderma aceti.* Das Sorbosebakterium verwandelt, früheren Unterss. des Vf.'s (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 244; **129**. 1252; C. **99**. I. 532; **1900**. I. 280) zufolge, das l-Propylglykol, $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$, in Acetol, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2OH$. Die gleiche Umwandlung bewirkt auch, wie Vf. neuerdings fand, das *Mycoderma aceti*, jedoch verhielten sich nicht alle Arten dieses Essigferments dem Propylglykol gegenüber gleich. Während

die einen, z. B. eine Kultur von Orleans, sich in der 5% Propylglykol enthaltenden Nährlsg. rasch entwickelten, wiesen andere dieselbe zurück. Identifiziert wurde das *Acetol* durch sein Osazon, Hydrazon und Oxim. Das *Hydrazon* wurde in gelblichweifsen Prismen vom F. 97—98° erhalten. — Das Mycoderma aceti scheint in bezug auf die Umwandlung des Propylglykols in Acetol etwas wirksamer zu sein, als das Sorbosebakterium. Die Acidität der Fl. verlangsamt die Rk. allmählich; ein Gehalt von 2% Essigsäure scheint sie aufzuheben. — Das nicht in Rk. getretene Propylglykol war rechtsdrehend; demnach hatte das Mycoderma aceti die linksdrehende Modifikation des r-Propylglykols oxydiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 231 bis 233. [22/7.*].) DÜSTERBEHN.

Félix Bidet, *Wirkung des gasförmigen Ammoniaks auf die Chlorhydrate von Aminen der Fettreihe.* Vf. hat, die Unterss. von COLSON über die Einw. von freien Basen auf die Salze (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 502; C. **97**. I. 871) fortführend, die sich zwischen NH_3 und den Chlorhydraten des Äthylamins u. Diäthylamins bei 0° abspielende Rk. studiert. — *Äthylamin:* Läfst man trockenes NH_3-Gas auf einen grofsen Überschufs von trockenem Äthylaminchlorhydrat bei 0° einwirken, so tritt eine beträchtliche Absorption ein; nach 2 Stdn. ist der Druck konstant und beträgt 340 mm. Läfst man jetzt von neuem NH_3-Gas in den App. eintreten, so findet wiederum Absorption statt, und der Druck stellt sich auf 339 mm ein. Die Rk. zwischen NH_3 und Äthylaminchlorhydrat ist also bei konstanter Temperatur durch eine bestimmte Tension begrenzt. Die Rk. ist im Sinne folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$C_2H_5NH_2 \cdot HCl + NH_3 = C_2H_5NH_2 + NH_4Cl.$$

Die Tension wächst als Funktion der Temperatur mit dieser; sie beträgt bei 9,8° 462 mm, bei 16,6° 555 mm. — *Diäthylamin:* Bei der Einw. von NH_3 auf Diäthylaminchlorhydrat ist nach 4 Stdn. der Gleichgewichtszustand erreicht, und zwar beträgt der Druck 891 mm bei 0°. Er steigt bei 9,5° auf 1167 mm, bei 13,5° auf 1301 mm. Die die Rk. begrenzende Tension übersteigt hier also stets 1 Atm., während sie beim Äthylaminchlorhydrat stets unter 1 Atm. lag. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 238—39. [22/7.*].) DÜSTERBEHN.

Marcel Delépine, *Untersuchungen über die Acetale.* (Fortsetzung und Schlufs von Seite 396.) (Ann. Chim. Phys. [7] **23**. 482—98. August. — C. **1901**. I. 1146; II. 185.) DÜSTERBEHN.

Guido Schiavon, *Über die Konstitution der Derivate der Citronensäure.* Vf. hat die Citronensäure ganz oder nur teilweise mit einer, resp. mit zwei verschiedenen Basen gesättigt, um die dabei entstehenden Salze, bezw. ihre Konstitution zu ermitteln. Die Unters. soll noch auf andere Salze, Ester und Amide ausgedehnt werden. — Das Diammoniumsalz scheidet sich beim spontanen Verdampfen einer konz. Lsg. des Salzes in Krystallen, F. 150°, ab, deren rechtshemiëdrischen Formen (PANEBIANCO) den früheren krystallographischen Angaben von HEUSSER u. HELDT nicht entsprechen. Beim Neutralisieren von gepulverter Citronensäure mit einer konz. NH_3-Lsg. scheidet es sich in ähnlichen trimetrischen, zerfliefslichen Krystallen ab, die aber $^1/_2$ Mol. H_2O enthalten, das sie beim Trocknen verlieren. Nach Behandlung mit Penicillium glaucum drehte das vorher inaktive Salz etwas nach links und entspricht daher der a. Formel $CH_2(COONH_4) \cdot C(OH)(COONH_4) \cdot CH_2(COOH)$. Dagegen liefs sich das Monoammoniumsalz, etwas zerfliefsliche, trikline (PANEBIANCO), ziemlich grofse Krystalle, l. in W., erhalten beim Verdunsten seiner Lsg., nicht in optische Isomeren spalten, besitzt danach die Formel $C_3H_4(COOH)_2C(OH)(COONH_4)$. — Ein aus einer zu $^2/_3$ mit Na_2CO_3 neutralisierten Citronensäurelsg. mittels NH_3

erhaltenes Monoammoniumdinatriumsalz zeigte in Lsg. eine schwache Linksdrehung. Ebenso verhielt sich das aus der Citronensäure durch Neutralisieren mit der berechneten Menge Na_2CO_3 erhaltene Dinatriumsalz, $C_6H_6O_7Na_2 \cdot H_2O$, kleine, nadelförmige, trimetrische (Panebianco) Krystalle, und würden danach diesem Salze, sowie dem vorher beschriebenen Monoammoniumdinatriumsalz, das auch beim Sättigen einer Monoammoniumcitratlösung mit Na_2CO_3 entsteht, die Formeln $CH_2(COONa) \cdot C(OH)(COONa) \cdot CH_2(COOH)$, bezw. $CH_2(COONa) \cdot C(OH)(COONa) \cdot CH_2(COONH_4)$ zuzuschreiben sein. — Aus dem optisch inaktiven neutralen Trinatriumsalz erhielt Vf. durch Zufügen von Citronensäure ein ebenfalls optisch inaktives Dinatriumsalz, das, im Gegensatz zu dem oben beschriebenen Dinatriumsalz, die s. Konstitution $C_2H_4(COONa)_2 \cdot C(OH)(COOH)$ besitzen müfste. Analog ist das optisch inaktive Dizinkmonoammoniumsalz, weifslicher Nd., unl. in W., l. in verd. HCl, im Vakuum zu einer harten M. eintrocknend, zu $C_2H_4(COOzn)_2 \cdot C(OH)(COONH_4) + 2H_2O$ zu konstituieren. — In einer Anmerkung macht Vf. noch einige kurze Angaben über das Verhalten der Citronensäure gegen Indikatoren. Lackmus, Phenolphtaleïn, Rosolsäure und Tropäolin 000 geben in alkoh. Lsg. den Ersatz aller 3 Carboxylwasserstoffatome an, Cochenilletinktur und Kongorot nur den von 2, Tropäolin 00 (und anscheinend auch Methylorange) nur den von 1 H; Lackmoid verhält sich wie Lackmus, beginnt aber bei etwa $^2/_3$-Sättigung eine mehr violette Färbung hervorzurufen. (Gaz. chim. ital. **31**. I. 536—44. 27/7. [Jan.] Padua. Chem.-pharm. Univ.-Inst.) Roth.

Frederick B. Power, *Ein lösliches Mangancitrat und einige Verbindungen des Mangans mit Eisen.* Als Ausgangsmaterial zur Darst. eines *löslichen Mangancitrats* diente das von Kämmerer (Liebig's Ann. **148**. 314) beschriebene Citrat $Mn_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 9H_2O$. Man versetzt eine wss. Lsg. von 100 g kryst. Manganosulfat allmählich mit einer Lsg. von 140 g kryst. Na_2CO_3, wäscht den Nd. aus, rührt ihn in einer Porzellanschale mit wenig W. u. 62,8 g Citronensäure an, erhitzt das Gemisch $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbade, giebt zu der Paste des Mangancitrats, $Mn_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 9H_2O$, 105 g kryst. Natriumcitrat hinzu, fährt mit dem Erhitzen fort, bis alles gelöst ist, filtriert, wenn nötig unter Zusatz von wenig W., und giefst die Lsg. sofort auf Glasplatten aus. Weifse Schuppen von der Zus. $Mn_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 9H_2O + 2Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5^1/_2H_2O$, die trocken und vor Licht geschützt beständig sind, in feuchtem Zustande sich aber leicht oxydieren; all. in W., werden weder durch NH_3, noch sofort durch Kalilauge gefällt, geben mit Alkalicarbonaten entweder überhaupt keine Fällung oder nur eine geringe Trübung, mit Ammoniumsulfhydrat u. Kaliumferrocyanid dagegen sofort einen reichlichen Nd. Ist keine chemische Verb.; infolgedessen ist der Mn-Gehalt nicht völlig konstant (12—13 %). — Die Widersprüche in den Angaben von Spiller (J. Chem. Soc. London **10**. 110) und Landrin (Ann. Chim. Phys. [5] **25**. 233) bezüglich der Ausfällung des Mn durch Ammoniumsulfhydrat in Ggw. von Alkalicitraten veranlafste den Vf. zu einer Reihe von Verss. Diese ergaben, dafs die Fällbarkeit des Mn einfach von der Menge des in der Lsg. vorhandenen Alkalicitrats abhängt.

Lösliches Eisenmangancitrat: Das aus 100 g Mangansulfat wie oben dargestellte, noch feuchte Mangancitrat, $Mn_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 9H_2O$, wird mit der berechneten Menge Ferricitratlsg. (auf 1 Teil Mn 2 Tle. Fe) auf dem Wasserbade bis zur Lsg. erhitzt, die Lsg. filtriert, zur Sirupkonsistenz eingedampft und auf Glasplatten gestrichen. Gelblichbraune Schuppen, ll. in W.; die Lsg. wird durch NH_3 nicht gefällt, sondern tief rot gefärbt. Das Prod. enthält ca. 14 % Fe und 7 % Mn. — *Lösliches Eisenmanganphosphat:* Dargestellt wie das Eisenmangancitrat aus 100 g Mangansulfat, 240 g Natriumphosphat und 616,5 g 8 %ig. Ferricitratlsg. Grünlichgelbe Schuppen, langsam l. in k., rasch in w. W., enthalten etwa 14 % Fe und 7 % Mn. (Pharm. Journ. **1901**. 135—37. 3/8.) Düsterbehn.

F. Kaufler u. **C. Pomeranz**, *Zur Kenntnis der aliphatischen Carbylamine und Nitrokörper*. Das verschiedenartige Verhalten der Silber- und Alkalisalze der salpetrigen S. und des Cyanwasserstoffs bei der Einw. auf Halogenmethyl und -äthyl ist bisher mit einer anderen Konstitution der Ag-Salze, bedingt durch eine gewisse Tendenz des Ag an N zu treten, erklärt worden. Vff. sind der Ansicht, dafs die Verschiedenheit des Verhaltens darauf zurückzuführen ist, dafs die Rk. zwischen Ag-Salzen und Halogenalkylen entweder ohne Lösungsmittel oder unter Anwendung eines nicht ionisierenden Lösungsmittels vorgenommen wurde, während bei der Einw. von KCN oder KNO_2 auf Halogenalkyl W. oder verd. A. als Lösungsmittel dienen, in denen die Salze wenigstens z. Tl. in ihre Ionen dissociiert sind, so dafs im ersteren Falle die Rk. zwischen Ag-Salzmolekülen u. Jodalkyl, im zweiten zwischen den Ionen des Salzes und dem Halogenalkyl erfolgt:

$$AgCN + CH_3J = AgC \vdots N : (CH_3)J = AgJ + C \vdots N\cdot CH_3;$$
$$Ag\cdot O\cdot N{=}O + CH_3J = Ag\cdot O\cdot N \vdots (CH_3)JO = AgJ + CH_3\cdot N \vdots O_2.$$

Dagegen:

$$\overset{+}{K}\overset{-}{CN} + CH_3J = \overset{+}{K}\overset{-}{J} + CH_3CN; \quad \overset{+}{K}\overset{-}{ONO} + CH_3J = \overset{+}{K}\overset{-}{J} + CH_3\cdot O\cdot N : O.$$

Bei der Abwesenheit eines ionisierenden Lösungsmittels erfolgt Anlagerung, bei der Ionenrk. dagegen nicht.

Zur Stütze ihrer Annahme untersuchten Vff. die Einw. von **Dimethylsulfat** auf die Cyanide, bezw. Nitrite. Dieses Reagens wirkt schon unter 0° heftig auf die konz. wss. Lsgg. des KCN und KONO ein. Dabei wurden Cyanmethyl, bezw. Salpetrigsäuremethylester als Einwirkungsprodd. auf den ionisierten Anteil der Salze, gleichzeitig aber ca. 25°/₀ Carbylamin, bezw. Nitromethan erhalten. Demnach wirken bei Herabsetzung der Ionisation auch die Alkalisalze analog den Ag-Salzen. Abweichend verhalten sich die rhodanwasserstoffsauren Salze. Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf gesättigte Rhodankaliumlsg. entsteht nur Rhodanmethyl, aber kein Senföl. Auch bei der sehr träge verlaufenden Einw. von CH_3J auf Rhodansilber wird ausschliefslich Rhodanmethyl gebildet. Es findet wahrscheinlich in diesem Falle Addition an den S statt, so dafs Addition und Substitution zum gleichen Reaktionsprod. führen:

$$N \vdots C\cdot S\cdot Ag + CH_3J = N \vdots C\cdot S \vdots (CH_3)JAg = AgJ + N \vdots C\cdot S\cdot CH_3;$$
$$N \vdots C\cdot \overset{-}{S}\cdot \overset{+}{K} + CH_3J = \overset{+}{K}\overset{-}{J} + N \vdots C\cdot S\cdot CH_3.$$

(Monatshefte f. Chemie **22**. 492—96. 28/6. [25/4.*] Univ.-Lab. Wien.) Alexander.

Hugo Schiff, *Methylenmalonamid und Methylenbiuret*. (Gaz. chim. ital. **31**. I. 570—77. — C. **1901**. II. 197.) Roth.

Francis R. Japp und **Arthur C. Michie**, *Reduktion von α-γ-Dibenzoylpropan und Dibenzoyldiphenylbutadiën*. (J. Chem. Soc. London **79**. 1000—24. August. University of Aberdeen. Chemical Department. — C. **1901**. II. 406.) Fahrenhorst.

N. Kishner, *Über ein Amin aus Trimethylencarbonsäure*. Zur Darst. des Aminocyklopropans aus Trimethylencarbonsäure wurde zunächst das Amid dieser S. gewonnen und dieses weiter mit KOBr behandelt. Der *Äthylester der Trimethylencarbonsäure*, aus dem Silbersalz der Säure und Jodäthyl dargestellt, hat einen Kp_{745}. 134°; D_4^{15}. 0,9681; n_D bei 15° ist 1,4217 und das molekulare Brechungsvermögen 29,90 statt 29,47. Eine doppelte Bindung scheint nicht vorhanden zu sein, da Bromdämpfe auf den Ester nicht einwirken. — Da Ammoniak mit dem Ester nur sehr langsam reagiert, so wurde das Säureamid aus dem Säurechlorid und NH_3 gewonnen. Zu

dem Behuf verseift man den Ester unter Erhitzen mit alkoh. NaOH. Aus dem Natriumsalz und $POCl_3$ erhält man alsdann das Säurechlorid, welches mit NH_3 behandelt wird. Das *Amid der Trimethylencarbonsäure*, $C_3H_5CONH_2$, ist in W. und A. ll.; es krystallisiert in grofsen Blättchen vom F. 124—124,5°. — Das Amid giebt mit KOBr ein Amin, das in HCl aufgefangen, und dessen salzsaures Salz mittels A. vom beigemengten $ClNH_4$ getrennt wird. $C_3H_5 \cdot NH_2Cl$ krystallisiert in grofsen, farblosen Tafeln vom F. 100—101°; das Chloroplatinat, $(C_3H_5NH_2Cl)_2PtCl_4$, krystallisiert aus W. in grofsen Prismen. — Das *Amin*, $C_3H_5NH_2$, gewinnt man am besten in der Weise, dafs man in den einen Schenkel einer knieförmig gebogenen Röhre (FARADAY) das salzsaure Amin und feingepulvertes KOH giebt. Man erhitzt alsdann diesen Schenkel; in dem anderen sorgfältig gefüllten Teil des Knierohrs sammelt sich das Amin an, welches, über BaO getrocknet, einen Kp. 49° zeigt, D_{20}^{20}. 0,8254; D_4^{20}. 0,8240; n_D ist bei 20° 1,421. — Der *Sulfophenylharnstoff*, $C_3H_5NHCSNHC_6H_5$, aus dem Amin und Phenylsenföl dargestellt, krystallisiert in schönen Tafeln vom F. 123 bis 123,5°.

Das Amin wird vom Vf. als *Aminocyklopropan*, $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>CHNH_2$, angesprochen, doch hält er es für möglich, dafs es ungesättigten Charakters sei u. etwa die Formel $CH_2{=}C(NH_2){-}CH_3$ habe. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 377—83. 18/7. [29/4.] Moskau. Univ.-Lab.) LUTZ.

M. Konowalow, *Über das Nitrieren mittels salpetersaurer Salze und Wasser.* Alle Verss. wurden vom Vf. mit Diphenylmethan und Äthylbenzol in geschlossenen Röhren ausgeführt. Auf 5 ccm KW-stoff nahm man 40 ccm W. und so viel von einem Nitrat, als bei vollständiger Hydrolyse zur B. einer 12°/₀igen Lsg. von HNO_3 nötig war. Die Verss. mit den Nitraten von Schwermetallen und von Aluminium zeigten, dafs bei gleicher Temperatur am besten die Wismutnitrate nitrierend einwirken. Nach ihnen folgen die Salze von Al, Hg, Ag. Bei der Rk. findet keine Gasentwickelung statt, was darauf hinweist, dafs eine Oxydation nur in geringem Mafse vor sich geht. Dieser Umstand und einige andere Erscheinungen machen die Nitrate als Nitrierungsmittel, besonders bei Hydroxylverbb., äufserst empfehlenswert. — Alkalinitrate geben unter obigen Bedingungen keine Nitroverbb., ebenso Ammoniumnitrat. Es folgt also aus diesen Verss., dafs die Alkalinitrate in wss. Lsg. bei einer Temperatur bis zu 125° sehr wenig oder gar nicht hydrolytisch zersetzt sind. Dagegen sind die Nitrate von Bi, Al, Hg, Ag stark hydrolysiert. — Borsäure, Kohlensäure (Alkalibicarbonat) und Kieselsäure verdrängen bei 100° die Salpetersäure nicht aus ihren Salzen; es wirkt also ein Gemisch aus ihnen und Alkalinitraten nicht nitrierend. Hingegen erhält man aus letzteren und Oxalsäure oder H_2SO_4 leicht ein Nitrierungsgemisch (bei 100°). — Schon geringe Mengen von Nitriten haben auf die B. von Nitrokörpern einen stark beschleunigenden Einflufs. Auch ein Gemenge aus Nitriten und Borsäure, Oxalsäure oder $NaHCO_3$ wirkt leicht auf Äthylbenzol ein. Zum Schlufs weist der Vf. auf die Arbeit von WASSILJEW (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **26**. 61) hin, dem Nitrierung mit Nitraten von Schwermetallen bei hoher Temperatur und Abwesenheit von W. gelang. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 393 bis 397. 18/7. [13/4.] Kiew. Lab. d. Polyt. Inst.) LUTZ.

Paul Cohn, *Über die Chlorierung von o-Nitrotoluol.* v. JANSON (DRP. 107505) glaubt, durch Chlorierung von o-Nitrotoluol bei Ggw. eines Chlorüberträgers nur 2,6-Chlornitrotoluol erhalten zu haben, trotzdem nur ein Teil des Reaktionsprod. fest wird und nur dieser in Chlornitrobenzylbromid übergeführt werden kann, während der flüssig bleibende Anteil beim Bromieren Chlorbromanthranilsäure liefert. Vf. hat deshalb das Chlorierungsprod. von o-Nitrotoluol in anderer Richtung auf die Anwesenheit von Isomeren untersucht.

Die Chlorierung von o-Nitrotoluol wurde streng nach der Vorschrift des Patentes unter Anwendung von $SbCl_5$ als Chlorüberträger ausgeführt. Erst nach mehrmonatlichem Stehen in der Winterkälte schied sich *2,6-Chlornitrotoluol*, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)^2Cl^6$ (F. 37°, Kp. 238°), in fester Form aus. Das rohe Chlorierungsprod. wurde fraktioniert; zur weiteren Unters. diente die Fraktion Kp. 238—242°.

Durch Einw. von rauchender HNO_3 u. der doppelten Menge konz. H_2SO_4 auf o-Chlor-o-nitrotoluol in der Kälte wurde *2,3-Dinitro-6-chlortoluol*, $C_6H_2(CH_3)Cl(NO_2)_2$, erhalten. Weiſse, gelbstichige, rhombische (v. LANG) Tafeln, F. 106°. Bei der Reduktion mittels Zinnchlorür u. HCl unter Zusatz von etwas metallischem Sn wird *6-Chlor-2,3-toluylendiamin*, $(CH_3)C_6H_2Cl(NH_2)_2$, gebildet, F. 46—47° (aus 1 Lg. + 2 Bzl.), aus dem beim Erwärmen mit überschüssiger Dioxyweinsäure das *Azin*, $Cl^6CH_3{}^1C_6H_2<\begin{matrix}N=C-COOH\\ |\\ N=C-COOH\end{matrix}$, entsteht. Verfilzte, weiſse Nädelchen, F. 201—203°.

Das rohe Chlornitrotoluol gab bei der Oxydation mittels konz. HNO_3 nach ERDMANN eine ölige Chlornitrobenzoësäure, die durch Einleiten von trockenem HCl-Gas in die alkoh. Lsg. in beträchtlicher Menge verestert wurde, während bei der 2,6-Chlornitrobenzoësäure nach der V. MEYER'schen Veresterungsregel die B. eines Esters gänzlich ausgeschlossen ist. Der von der unverändert gebliebenen 2,6-S. getrennte Ester gab bei der Verseifung mit H_2SO_4 die schon wiederholt beschriebene *2,4-Chlornitrobenzoësäure* Rhombische Prismen (aus Bzl. + Lg.), F. 140—142°. — Aus reinem o-Chlor-o-nitrotoluol wurde bei der Oxydation mit konz. HNO_3 nur 2,6-Chlornitrobenzoësäure (F. 161°) erhalten.

Bei der sauren Reduktion des Chlor-o-nitrotoluols mittels $SnCl_2$, HCl und metallischem Sn entsteht ein Gemisch von 4,2-Chlor- und 6,2-Chlortoluidin, während bei der Reduktion von reinem 6,2-Chlornitrotoluol nur 6,2-Chlortoluidin erhalten wurde. Die beiden Toluidine lassen sich vermittelst ihrer Acetylderivate trennen. Reines *6-Chloracettoluid*, $C_6H_3(CH_3)^1Cl^6(NHCOCH_3)^2$, hat F. 157° (HÖNIG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 2441 giebt 136° an). Geringe Beimengung der Paraverb. setzt den F. wesentlich herab. Silberglänzende Nadeln (aus Bzl. + Lg.), ll. in A. und Bzl., wl. in h. W. — Salze des 6,2-Chlortoluidins. Chlorhydrat, silberglänzende Blättchen (aus W.), ll. in h. W., A., Eg.; unl. in Ä. u. Bzl., zers. sich im Kapillarrohr bei 250—252°. — Platindoppelsalz, goldgelbe Tafeln. — Sulfat, silberglänzende Kryställchen, F. 252—256° (unter Zers.), ll. in A.; wl. in Bzl. u. h. W., unl. in Ä. — Nitrat, silberglänzende Blättchen (aus W.). — Oxalat, feine, silberweiſse Blättchen (aus W.). — *Benzoyl-6,2-chlortoluidin*, $C_{14}H_{12}ONCl$. B. Durch Einw. von Benzoylchlorid auf 6,2-Chlortoluidin. Nadeln (aus A.), F. 170—171°, l. in A. u. Ä., unl. in W.

Um die Stellung des Chlors im Chlortoluidin nachzuweisen, wurden die beiden Chloracettoluide durch Oxydation mit $KMnO_4$ in die entsprechenden Acetylchloranthranilsäuren übergeführt, diese verseift und mit Hilfe der SANDMEYER'schen Rk. die NH_2-Gruppe durch Cl ersetzt. — 4,2-Chloracettoluid giebt eine *Chloracetanthranilsäure* (F. 214°), die nach der Verseifung mit konz. HCl und Zers. des entstandenen Chlorhydrats mit Natriumacetat *4,2-Chloranthranilsäure* liefert. Hellbraune Nädelchen, F. 235—236°. Die aus derselben erhaltene *2,4-Dichlorbenzoësäure* bildet hellbraune, unzers. sublimierbare Nadeln, F. 155—156°, u. läſst sich durch Einleiten von HCl-Gas in die absol. alkoh. Lsg. verestern. Die aus dem Ester durch Verseifen erhaltene S. hat F. 158°, übereinstimmend mit der von LELLMANN u. KLOTZ (LIEBIG's Ann. **231**. 316) durch Oxydation von 2,4-Dichlortoluol dargestellten 2,4-Dichlorbenzoësäure. — Durch Oxydation von 6,2-Chloracettoluid wurde *6,2-Chloracetanthranilsäure* erhalten. Weiſse, glänzende Nadeln, F. 215°. Bei der Verseifung dieser S. mittels HCl entsteht das Chlorhydrat der 6,2-Chloranthranilsäure. Lange,

weifse Nadeln (aus HCl), F. 195° (unter HCl-Abspaltung). *6,2-Chloranthranilsäure.* Gelblichweifse Nadeln (aus Bzl.), F. 146—147°, sll. in den üblichen Lösungsmitteln. Das Ag-Salz liefert bei der trockenen Dest. m-Chloranilin. Die mittels der SANDMEYER'schen Rk. aus derselben dargestellte *2,6-Dichlorbenzoësäure* bildet gelbe, rhombische Tafeln (aus Bzl.), F. 133—134°, u. ist identisch mit der durch Oxydation von 2,6-Dichlortoluol dargestellten Dichlorbenzoësäure.

Im Anschlufs an die Unters. des Chlor-o-nitrotoluols hat Vf. die Darst. des Dichlortolidins (DRP. 82140) von neuem studiert. — Bei der alkal. Reduktion von o-Chlor-o-nitrotoluol (F. 37°) nach E. ERDMANN mittels Zinkstaub und Natronlauge wurde eine durch den Azokörper rot gefärbte Fl. erhalten, aus der beim Erwärmen mit überschüssiger HCl Chlortoluidin u. Dichlortolidin als Chloride ausgefällt werden. Wird der Nd. mit h. W. behandelt, so gehen die Chloride in Lsg., während der Azokörper ölförmig zurückbleibt u. beim Erkalten erstarrt. — *o-o-Dichlorazotoluol*, $C_6H_3(CH_3)^1Cl^6N^2$=$N^2Cl^6(CH_3)^1C_6H_3$, orangerote, prismatische Nadeln (aus Bzl.), F. 153—154°, wl. in A. — Wird das die Chloride enthaltende Filtrat mit H_2SO_4 gefällt u. der Nd. nach Zusatz von überschüssiger NaOH der Wasserdampfdest. unterworfen, so geht 1,2,6-Chlortoluidin über, das mit Hilfe des Acetylderivats (F. 157°) identifiziert wurde. Dem Rückstand kann durch h., HCl-haltiges W. *o-o-Dichlortolidin*, $(NH_2)^4(CH_3)^3Cl^2C_6H_2$—$C_6H_2Cl^2(CH_3)^3(NH_2)^4$, entzogen werden, das auf Zusatz von konz. HCl zum Filtrat als Chlorid ausfällt. Weifse Nädelchen, ll. in A. u. W.; unl. in Eg. u. Bzl. Die freie Base wird aus der wss. Lsg. des Chlorids durch NH_3 ausgefällt. Weifse, kryst. M., F. 197° (beginnt bei 192° zu erweichen), ist sehr unbeständig, ll. in A., unl. in W. Sulfat, weifse, sich schwach bräunende Krystalle, wl. in W., unl. in A., giebt mit Chlorkalk und Bromwasser gelbbraunen, mit Kaliumbichromat schmutziggrünen Nd., mit $FeCl_3$ rotviolette Färbung. In einer Tabelle hat Vf. die vom p- und o-Chlor-o-toluol ableitbaren Derivate zusammengestellt. (Monatshefte f. Chemie **22**. 473—91. 28/6. [21/3.*] Chem. Lab. d. technolog. Gewerbemuseums. Wien.) ALEXANDER.

Ernst Friedjung u. Gustav Mofsler, *Über Kondensationsversuche von Isobutyraldol mit Anilin.* Bei der Kondensation von Acetaldehyd (ECKSTEIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 2029) und von Propionaldehyd (SENDER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 2033) mit Anilin wurden Alkylidenaniline erhalten, die als Prodd. der Einw. zweier Mol. Anilin auf 1 Mol. Aldol aufgefafst werden können, z. B. $CH_3\cdot CH(CH$=$NC_6H_5)\cdot CH(NHC_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_3$. Diese Verbb. entsprechen den SCHIFF'schen Basen und gehen beim Erhitzen mit HCl unter Abspaltung von Anilin in Chinolinderivate über. Da v. MILLER u. PLÖCHL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 2021) durch Kondensation von Isobutyraldehyd mit Anilin keine analogen Verbb. erhalten konnten, untersuchten Vff. die Prodd. der Einw. von Anilin auf Isobutyraldol.

10 g Isobutyraldol wurden mit 6,4 g Anilin u. dem gleichen Volum gesättigter K_2CO_3-Lsg. 2 Tage lang geschüttelt. Das Reaktionsprod. bildete eine dicke Fl., Kp_{18}. 95—115°, die beim Stehen an der Luft zum grofsen Teil aber nie vollständig erstarrte. Die Krystalle, F. 131°, erwiesen sich als *Hydrazobenzol*, während der flüssig bleibende Teil in zwei Fraktionen, Kp_{18}. 86—87° u. Kp_{18}. 106—109°, zerlegt werden konnte. — Die niedriger siedende Fraktion bildet ein farbloses, dickes Öl von eigentümlich brenzlichem Geruche. Die Analyse ergiebt die Formel $C_8H_{10}N$, bezw. $C_{16}H_{20}N_2$, u. ist die Verb. als *Anlagerungsprod. zweier Mol. Anilin an 1 Mol. Butyraldehyd*, $(C_6H_5NH)_2:CH\cdot CH(CH_3)_2$, anzusehen. Diese Verb. wird durch den Luftsauerstoff in i-Butyraldehyd und Hydrazobenzol gespalten. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ wird Azobenzol und i-Buttersäure gebildet. — Die höher siedende Fraktion ist ebenfalls ein farbloses, brenzlich riechendes Öl. Die Analysenzahlen ergeben die Formel $C_{14}H_{21}NO$, die einen *Kondensationsprod. von 1 Mol. Anilin mit 1 Mol.*

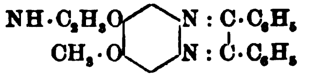
Aldol, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CHOH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH{=}NC_6H_5$, entspricht. Durch Einw. von HCl, H_2SO_4, $ZnCl_2$ konnte keine Ringschliefsung bewirkt werden.

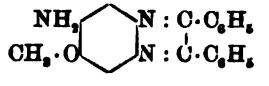
Da die Beobachtungen der Vff. mit den Angaben LETTENMAYER's (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 2039) über die Einw. von Isobutyraldehyd auf Anilin teilweise nicht übereinstimmen, wiederholten sie die Kondensationsverss. des genannten Autors. Vff. erhielten ein gelbes Öl, das, der Luft ausgesetzt, zum Teil krystallinisch erstarrte. Die Krystalle erwiesen sich als Hydrazobenzol, während LETTENMAYER annimmt, dafs sie eine den Äthyliden-, bezw. Propylidenverbb. entsprechende Base darstellen. Das Öl selbst konnte in zwei Fraktionen, Kp_{18}. 87° u. Kp_{18}. 95°, zerlegt werden. Die Fraktion Kp_{18}. 87° ist identisch mit der aus Isobutyraldol u. Anilin erhaltenen Verb. $C_{16}H_{20}N_2$. Die Fraktion Kp_{18}. 95°, ein farbloses Öl, gab bei der Analyse und den Bestimmungen des Molekulargewichtes (nach BLEIER-KOHN) der Formel $C_{10}H_{13}N$ entsprechende Zahlen und ist demnach als das *Kondensationsprod. von 1 Mol. Anilin mit 1 Mol. i-Butyraldehyd*, $C_6H_5N{=}CH \cdot CH(CH_3)_2$, anzusehen. (Monatshefte f. Chemie **22**. 460—72. 28/6. [25/4.*] Lab. von Hofrat LIEBEN. Univ. Wien.) ALEXANDER.

Paul Gordan und **Leonhard Limpach**, *Über einige Beziehungen zwischen physikalischen Konstanten und Konstitution bei Aminoverbindungen des Benzols.* (J. Chem. Soc. London **79**. 1080—85. Aug. Erlangen. — C. **1901**. II. 210.) FAHRENH.

Raphael Meldola und **John Vargas Eyre**, *Nachträgliche Mitteilungen über Dinitro-o-anisidin. Eine chemische Reaktion, bei welcher eines der Produkte dieselbe Reaktion fortsetzt.* Vff. haben vor kurzem (Proceedings Chem. Soc. **17**. 131; C. **1901**. II. 96) gezeigt, dafs das früher von ihnen beschriebene Dinitroanisidin (J. Chem. Soc. London **77**. 1172; C. **1900**. II. 958) ein 4,5-Dinitro-2-aminoanisol ist. Sie geben weitere Beweise für diese Konstitution u. untersuchen quantitativ die Diazotierung der Verb.

Reduziert man das Dinitroanisidin mit Zn und Eg. und erhitzt das gebildete Triaminoanisol mit der berechneten Menge Benzil in essigsaurer Lsg., so entsteht ein *Diphenylazin*, $C_{21}H_{17}ON_3$, der Konst. I., braune Nadeln aus A., F. 194—195°. Die verd. alkoh. Lsg. zeigt grüne Fluoreszenz, welche beim Erhitzen verschwindet und beim Erkalten wieder erscheint. Die Verb. zeigt basische Eigenschaften und löst sich in konz. HCl mit bordeauxroter Farbe. Aus Dinitroacetanisidid entsteht entsprechend ein *Azin*, $C_{22}H_{19}O_2N_3$, der Konstitution II., ockerfarbige Nadeln, F. 223

I. 

II. 

bis 224°, l. in A. mit bräunlicher Farbe. Die Lsg. fluoresziert schwach.

Wie Vff. schon mitgeteilt haben (Proceedings Chem. Soc. **17**. 131; C. **1901**. II. 96) geht die Diazotierung des Dinitroanisidins wahrscheinlich nach der Gleichung vor sich:

$$NO_2 \cdot C_6H_2(OCH_3) < \begin{matrix} N_2 \cdot O\,H \\ NO_2 \end{matrix} \longrightarrow NO_2 \cdot C_6H_2(OCH_3) < \begin{matrix} N_2 \\ | \\ O \end{matrix}$$

Ist diese Annahme richtig, so liegt eine Rk. vor, bei welcher derselbe Körper (salpetrige S.) entsteht, wie das hinzugefügte Reagens, der also dann die Diazotierung fortsetzen kann. Dafs dies wirklich der Fall ist, erweisen Vff. durch quantitative Verss. Bei der Diazotierung des Dinitroanisidins entsteht ein Diazoxyd, welches sich mit β-Naphtol zu einer in W. ganz unl. Azoverbindung, $NO_2 \cdot C_6H_2(OCH_3)(OH) \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, vereinigt. Durch Wägung dieser Verb. kann man den Grad der Diazotierung ermitteln. Es zeigte sich nun, dafs beim Zusatz von $^1/_4$ der zur Diazotierung der angewandten Quantität Dinitroanisidin nötigen Menge $NaNO_2$ nach fünf Tagen fast so viel der Azoverb. erhalten wurde, als der theoretischen Menge entsprechen

würde, wenn alles Dinitroanisidin diazotiert wäre. Es setzt also die eliminierte Nitrogruppe die Diazotierung fort. (J. Chem. Soc. London **79**. 1076–79. August. Finsbury. Technical College.) FAHRENHORST.

J. T. Hewitt u. **John N. Tervet**, *Einwirkung von Brom auf die drei Toluolazophenole*. (J. Chem. Soc. London **79**. 1090—93. August. East London. Technical College. — C. **1901**. II. 411.) FAHRENHORST.

Henri Imbert, *Wirkung der Pyridinbasen auf die Tetrahalogenbenzochinone*. Das Prod. der Einw. von Chloranil auf Pyridin (S. 473), $C_5H_4N \cdot C_6Cl_2O_2 \cdot OH$ (*Pyridyldichlormonoxychinon*), bezw. $OH \cdot C_5H_5N : C_6Cl_2O_2$, verliert bei der Behandlung mit Alkalien leicht ein Atom Chlor. Wird eine Lsg. des Pyridyldichlormonoxychinons in alkoh. Kalilauge am Rückflufskühler erhitzt, so scheidet sich das Kaliumsalz, $C_5H_4N \cdot C_6Cl(OK)O_2 \cdot OH$, bezw. $OH \cdot C_5H_5N : C_6Cl(OK)O_2$, orangegelbe, mkr. Krystalle, sll. in W. mit weinroter Farbe, unl. in A., ab. Das gleiche Salz entsteht, wenn man eine k. bereitete, wss., blafsgelbe Lsg. des Pyridyldichlormonoxychinons in Kalilauge, die in diesem Augenblick das Salz $C_5H_4N \cdot C_6Cl_2O_2 \cdot OK$, bezw. $OK \cdot C_5H_5N : C_6Cl_2O_2$ enthält, unter Kochen zur Krystallisation eindampft, wobei die Lsg. eine weinrote Farbe annimmt. Das korrespondierende Na-Salz ist gleichfalls sll. in W. — Aus der wss. Lsg. des K-Salzes fällt verd. H_2SO_4 das *Pyridylchlordioxychinon*, $C_5H_4N \cdot C_6Cl(OH)O_2 \cdot OH$, bezw. $OH \cdot C_5H_5N : C_6Cl(OH)O_2$, orangerote, mkr. Nadeln, wl. in k. W. u. A., leichter in sd. W., ll. in konz. HCl u. H_2SO_4 mit gelber Farbe, die auf Wasserzusatz in Rot umschlägt; wird durch SO_2 sehr schwer, durch Zn und H_2SO_4 sehr leicht reduziert. $AgNO_3$ fällt aus den wss. Lsgg. der Alkalisalze einen braunen Nd. eines Silbersalzes (30,003 % Ag). Durch Einw. von Jodäthyl auf eine sd., alkoh. Suspension dieses Silbersalzes erhält man den *Äthyläther des Pyridylchlordioxychinons*, $C_5H_4N \cdot C_6Cl(OC_2H_5)O_2 \cdot OH$, bezw. $OH \cdot C_5H_5N : C_6Cl(OC_2H_5)O_2$, rote Nadeln, wl. in k., leichter in h. A., unl. in W., l. in konz. HCl, u. durch Einw. von Benzoylchlorid auf eine sd. Suspension des Ag-Salzes in Benzol den *Benzoylester des Pyridylchlordioxychinons*, $C_5H_4N \cdot C_6Cl(OCOC_6H_5)O_2 \cdot OH$, bezw. $OH \cdot C_5H_5N : C_6Cl(OCOC_6H_5)O_2$, rote Krystalle, wl. in k., leichter in h. Bzl., fast unl. in W. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 233—35. [22/7.*].) DÜSTERBEHN.

Arnold Hildesheimer, *Über Kondensation von Isobutyraldehyd mit p-Oxybenzaldehyd und p-Äthoxybenzaldehyd*. Weder mit K_2CO_3-Lsg., noch mit alkoh. KOH als Kondensationsmittel gelang es, p-Oxybenzaldehyd mit Isobutyraldehyd zu kondensieren. In beiden Fällen wurde p-Oxybenzaldehyd unverändert zurückgewonnen. Dagegen findet bei achttägigem Schütteln äquimolekularer Mengen p-Äthoxybenzaldehyd u. Isobutyraldehyd mit dem gleichen Volum konz. K_2CO_3-Lsg. Kondensation statt. Das Reaktionsprod. ist ein hellgelbes, zähes Öl, das auch in vacuo nicht unzers. destillierbar ist. Durch wiederholtes Fällen der alkoh. Lsg. mit W. wurde ein weifses, flockig krystallinisches Prod. erhalten, dessen Analyse die dem erwarteten *Aldol*, $C_6H_4(OC_2H_5)CHOH \cdot C(CH_3)_2CHO$, entsprechenden Zahlen gab. F. 66—67°, Kp_{20}. 252—254° (unter Zers.), ll. in Ä., Bzl.; wl. in A.; unl. in W. Ammoniakalische Silberlsg. wird reduziert. Verss., ein Oxim u. ein Acetylderivat dieser Verb. darzustellen, verliefen negativ. — Auch bei der **Reduktion** mit Aluminiumamalgam blieb die Verb. unverändert, dagegen wurde bei Anwendung von $2^1/_2$ %ig. Natriumamalgam das *Glykol*, $C_6H_4(OC_2H_5)CHOH \cdot C(CH_3)_2CH_2OH$, erhalten. Krystalle, F. 75°, Kp_{24}. 220—222°, ll. in h. A.; l. in Ä.; wl. in W. Bei der Kondensation von 1 Mol. p-Äthoxybenzaldehyd u. 2 Mol. Isobutyraldehyd mittels alkoh. KOH wurde dasselbe Glykol neben Isobuttersäure erhalten. Durch Essigsäureanhydrid läfst sich das Glykol in das *Diacetat*, $C_{17}H_{24}O_5$, überführen. Farblose, tafelförmige Krystalle aus A., F. 70°. (Monatshefte f. Chemie **22**. 497—504. 28/6. [9/5.*] Lab. von Hofrat LIEBEN. Univ. Wien.) ALEXANDER.

P. Petrenko-Kritschenko u. **E. Eltschaninow**, *Zur Charakteristik der α-Diketone.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 374—77. — C. **1901**. II. 284.) LUTZ.

G. Mazzara, *Über die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf den Methylester der Protokatechusäure.* I. Mitteilung. (Vgl. S. 346.) Bei Einw. von 2 Mol. Sulfurylchlorid auf den Protokatechusäuremethylester entstehen *zwei isomere Dichlorprotokatechusäuremethylester*, $C_6HCl_2(OH)_2COOCH_3$, resp. $C_6HCl_2(OH)_2COOCH_3 + H_2O$, deren Unters. noch nicht abgeschlossen ist.

Experimentelles. 42 g Methylester, F. 134°, in ca. 200 g absolutem A. werden höchst allmählich mit 67 g SO_2Cl_2 versetzt und etwa 6 Stdn. erhitzt. Die sich abscheidende krystallinische M., von der äth. Lsg. durch Dekantieren getrennt, wird mit Bzl., worin sie gröfstenteils unl., ausgekocht, in einer k. verd. Na_2CO_3-Lsg. gel., abfiltriert und mit HCl gefällt. Aus verd. A. weifse, schwach rosa gefärbt erscheinende, glänzende Nadeln, $C_8H_6O_4Cl_2$, F. 223—225° unter geringer Zers., wl. in W.; zers. bei Ggw. von W. in der Wärme die Erdalkalicarbonate, giebt in wss. Lsg. mit Ferrisalzen eine chromgrüne, mit Alkalicarbonaten eine gelbgrüne Färbung (Ausbeute, einschliefslich des noch durch Konzentrieren der äth. Lsgg. erhaltenen Esters, 6 g). — Aus den Rückständen gewinnt man noch durch Digerieren mit verd. Na_2CO_3-Lsg. und Fällen der abfiltrierten Alkalilsg. mit HCl den isomeren *Ester*, $C_8H_6O_4Cl_2 + H_2O$, aus alkoh. W. lange, glänzende, dünne Nadeln, die, getrocknet, bei 105° schm. und leichter l. als das Isomere sind. Zers. in der Wärme Erdalkalicarbonate; giebt in wss. Lsg. mit Ferrisalzen eine indigblaue Färbung (Ausbeute an Ester 22 g). (Gaz. chim. ital. **31**. I. 554—60. 27/7. [2/4.] Parma. Chem. Inst.) ROTH.

Frederick B. Power u. **Frank Shedden**, *Der chemische Charakter der sogen. Jodtanninverbindungen.* Der Zweck der Arbeit war, den chemischen Charakter der durch Einw. von Jod auf Tannin und Gallussäure in Ggw. von W. dargestellten Prodd. festzustellen. In erster Linie wurde die Jodmenge, die mit wss. Lsgg. von Tannin und Gallussäure unter verschiedenen Bedingungen hinsichtlich der Zeit und Temperatur reagiert, bezw. von diesen aufgenommen wird, bestimmt. Es ergab sich, dafs die Jodaufnahme bei der Gallussäure rascher erfolgt, wie beim Tannin, u. dafs die Menge des aufgenommenen Jods in keinem molekularen Verhältnis zum Tannin, bezw. zur Gallussäure stand. Ferner entstehen durch einfache Wechselwirkung zwischen Tannin oder Gallussäure einerseits und Jod andererseits in Ggw. von W. keine einheitlichen Jodverbb., sondern das Jod reagiert hier lediglich als Oxydationsmittel. Die Prodd. der Rk. sind einfach Jodwasserstoffsäure in Verb. mit mehr oder weniger unverändertem Tannin, bezw. unveränderter Gallussäure und Oxydationsprodd. der beiden letzteren (Ellagsäure z. B.). — Die von BARNOUVIN (Rep. d. Pharm. [3] **10**. 337) beschriebene *Jodgallussäure* ist aller Wahrscheinlichkeit nach nichts anderes als unveränderte Gallussäure mit anhaftender HJ. (Pharm. Journ. **1901**. 147—50. 3/8.) DÜSTERBEHN.

Martin Onslow Forster und **William Robertson**, *Studien in der Camphanreihe. Teil V. Halogenderivate des p-Cymols aus substituierten Nitrocamphanen.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 416). Während das durch Einw. von konz. H_2SO_4 auf Bromnitrocamphan erhaltene Anhydrid mit rauchender HNO_3 kein bestimmtes Prod. giebt, liefert das isomere Anhydrid eine *Nitroverbindung*, $C_{10}H_{13}O_3N_2Br$, Prismen aus A., F. 103°, unl. in KOH oder Na_2CO_3. Giebt LIEBERMANN's Nitrosork., h. NaOH-Lösung zersetzt die Verb. unter Bildung von Infracampholenonitril. — *Hydroxylaminderivat* des Chlornitrocamphananhydrids schm. bei 187° unter Gasentw. (nicht, wie irrtümlich angegeben, bei 287°). (J. Chem. Soc. London **79**. 1003—9. August. London. Royal College of Science.) FAHRENHORST.

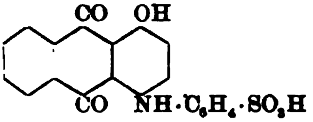
Martin Onslow Forster, *Studien in der Camphanreihe. Teil IV. Die Isomerie des α-Benzoylcamphers.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 415.) Das anormale Verhalten des 1-Hydroxycamphens, welches unl. ist in kaustischen Alkalien, mit Kupferacetat keine Fällung und mit $FeCl_3$ keine Färbung giebt, hat jedenfalls darin seinen Grund, daſs die Verb. nicht, wie alle anderen bisher untersuchten Enolmodifikationen von Ketonestern, eine Säuregruppe an das C-Atom gebunden enthält, welches an das die Hydroxylgruppe tragende C-Atom gebunden ist. — *1-Benzoxy-2-benzoylcamphen* liefert beim Erhitzen mit Anilin Benzanilid u. 1-Hydroxy-2-benzoylcamphen, mit Phenylhydrazin Benzoylhydrazin und Hydroxybenzoylcamphen. Die letztere Verb. entsteht auch bei Einwirkung von konz. H_2SO_4 neben α-Benzoylcampher. *1-Hydroxy-2-benzoylcamphen* bildet farblose, orthorhombische, sphenoidal hemiëdrische Krystalle, unl. in W., ll. in den organischen Lösungsmitteln. Phenylurethanderivat, $C_8H_{14}\left<\begin{matrix}C\cdot CO\cdot C_6H_5\\ \|\\ C\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix}\right.$, $[\alpha]_D = +190{,}8^\circ$ in 2%iger Chlf.-Lsg. Acetoxyderivat, $C_8H_{14}\left<\begin{matrix}C\cdot CO\cdot C_6H_5\\ \|\\ C\cdot O\cdot CO\cdot CH_3\end{matrix}\right.$, rechteckige Platten, $[\alpha]_D = 193{,}6^\circ$ in 2%iger Chlf.-Lsg. 1-Hydroxy-2-benzoylcamphen und α-Benzoylcampher gehen allmählich beim Stehen ihrer Lsgg. in organischen Medien ineinander über. Die spezifische Drehung der ersteren Modifikation nimmt ab, die der zweiten zu, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist, welcher einem Verhältnis der Keto- zur Enolform wie 3 : 4 entspricht. (J. Chem. Soc. London **79**. 987—1002. August. London. Royal College of Science.) Fahrenhorst.

Francis R. Japp u. **Andrew N. Meldrum**, *Homologe des Anhydracetonbenzils.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 420.) *Benzyliden-α-methylanhydracetonbenzil* hat die Konstitution $\begin{matrix}C_6H_5\cdot C = C(CH_3)\\ | \quad\quad\quad >CO\\ C_6H_5\cdot C(OH)\cdot C = CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$. β-Methylanhydracetonbenzil reagiert mit Benzaldehyd in Ggw. von alkoh. KOH zunächst nicht; nach einmonatlichem Stehen aber geht es zum Teil über in Desylenmethyläthylketon; daneben entsteht in kleiner Menge Benzyliden-α-methylanhydracetonbenzil. Es wird also ein Teil der β-Verb. gespalten in Benzil und Methyläthylketon, welche sich wieder zu α-Methylanhydracetonbenzil kondensieren; letzteres reagiert dann mit dem Benzaldehyd. (J. Chem. Soc. London **79**. 1024—42. August. University of Aberdeen. Chemical Department.) Fahrenhorst.

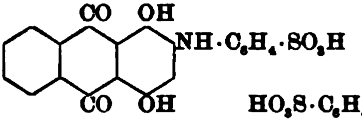
A. Buntrock, *Zur neueren Entwickelung der Anthrachinonfarbenchemie.* Der Vf. erklärt, daſs seine früheren Ausführungen (S. 481) sich lediglich gegen die in den Lehrbüchern der Farbenchemie vielfach zu weit gehenden Verallgemeinerungen der *Liebermann-Kostanecki'schen Regel* richteten; in diesen Werken sei es geradezu ein Dogma, daſs nur Oxyanthrachinonfarbstoffe technisch verwendbar seien, u. zwar auch nur dann, wenn sie zwei OH-Gruppen in o-Stellung zu einander enthalten. — Im einzelnen erwidert der Vf. auf die Kritik Liebermann's (S. 120) folgendes: Das sulfierte Kondensationsprod. aus Chinizarin u. 2 Mol. Anilin enthält keine Hydroxylgruppe und färbt deshalb auch Beizen nicht an; trotzdem ist es ein sehr wertvoller Wollfarbstoff. — Das sulfierte Kondensationsprod. aus Chinizarin und 1 Mol. Anilin (I.) besitzt nur eine OH-Gruppe, färbt aber ungebeizte und gebeizte Wolle; die Nüancen sind rotstichig blau, bezw. auf Chrombeize grünblau. Die Unterschiede sind so groſs, daſs Liebermann's Vermutung, sie könnten durch den grünen Ton der Chrombeize allein bedingt sein, unmöglich zutreffen kann; überdies entsteht auch auf chromierter Baumwolle ein blaugrüner Lack. In dem Farbstoff steht die Sulfogruppe im Anilinrest u. nicht etwa in o-Stellung zur OH-Gruppe, wie dies Lieber-

MANN für möglich gehalten hat. — Die *Sulfosäure des Purpurinmonoanilids* (II.) und die isomere S. III., von welchen beispielsweise die erstere ungebeizte Wolle rot,

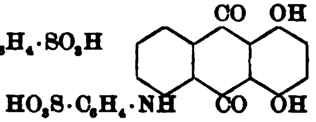
I.



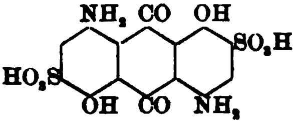
II.

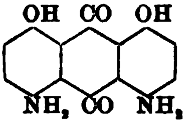


III.



chromgebeizte Wolle intensiv violett und Baumwolle auf Thonerde rot, auf Chrombeize violett anfärbt, sind weitere Beweise dafür, daſs Oxyanthrachinone, auch wenn sie nur eine Hydroxylgruppe enthalten, sowie mehrfach hydroxylierte Anthrachinone, deren OH-Gruppen nicht in o-Stellung zu einander stehen, entgegen der LIEBERMANN-KOSTANECKI'schen Regel Beizen anfärben. — Die von LIEBERMANN jüngst behufs Erklärung der färberischen Eigenschaften der *Diaminoanthrarufindisulfosäure* (IV.) und der Analogen *Diaminochrysazindisulfosäure* gegebene Erweiterung seiner Regel, daſs eine zur OH-Gruppe o-ständige Sulfogruppe, analog der Carboxylgruppe, in der Beizfärberei vielleicht das zweite Hydroxyl vertreten könne, hält der Vf. nicht für zulässig, denn bisher sei ein Einfluſs der Sulfogruppe auf die Lackbildung nicht nachweisbar. Das Beispiel des chromierte Wolle grünblau, ungebeizte Wolle rötlich blau anfärbenden *p-Diaminochrysazins* (V.) zeige, daſs auch

IV. 

V. 

solche Verbb., welche weder eine Sulfogruppe, noch benachbarte Hydroxyle enthalten, Beizfarbstoffe sein können. — Unter Berücksichtigung der neueren Entwickelung der hier in Betracht kommenden Industrie lassen sich die *Anthrachinonfarbstoffe* in folgende drei Klassen einteilen (Vf., LEHNE's Färberzeitung **1901**. 179): 1. Ausschlieſslich hydroxylierte Anthrachinone; 2. hydroxylierte u. gleichzeitig amidierte Anthrachinone, und 3. ausschlieſslich amidierte Anthrachinone. Die Glieder der Klasse 1. färben nur gebeizte Fasern; sie besitzen nur dann wirkliche Färbeeigenschaften, wenn sie, der LIEBERMANN-KOSTANECKI'schen Regel entsprechend, wenigstens 2 Hydroxyle in o-Stellung enthalten. Die Farbstoffe der Klasse 2. färben gebeizte tierische und pflanzliche Faser, sowie auch ungebeizte Wolle und Seide, auch wenn sie keine o-ständigen Hydroxyle enthalten. Die Verbb. der Klasse 3. färben nur ungebeizte tierische Fasern. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2344—49. 20/7. [9/7.] Chem.-techn. Lab. der Techn. Hochschule Karlsruhe.) STELZNER.

L. Marchlewski u. **M. Nencki**, *Umwandlung des Phyllocyanins in Hämopyrrol.* Phyllocyaninkupferacetat, mit HJ (D. 1,96) und Eg. unter Eintragen von Jodphosphonium erwärmt, giebt eine Fl., die auf Zusatz von W. gelben, amorphen Nd. ausscheidet, dessen Unters. später erfolgen soll. Wird das Filtrat mit KOH übersättigt und destilliert, so geht ein Öl von charakteristischem Hämopyrrolgeruch über. Das Destillat giebt mit $HgCl_2$ den für Hämopyrrol charakteristischen weiſsen, amorphen Nd. des Hg-Doppelsalzes, dessen Zus. ebenfalls entsprechend war. Das Destillat der anderen, ebenfalls mit KOH übersättigten Hälfte des Filtrats färbt sich beim Stehen an der Luft rosarot und scheidet allmählich roten Bodensatz ab, der nach Rkk. und spektroskopischen Absorptionsverhältnissen als Urobilin angesprochen werden konnte. (Anz. d. Akad. d. Wiss. in Krakau **1901**. 277—79. 30/7.) MACH.

Wilhelm Vaubel, *Zur Kenntnis des Carbazols.* Diphenylamin, mit dem man das Carbazol am ersten vergleichen kann, nimmt 4 Atome Br, wahrscheinlich in die

o-Stellungen zur Amidgruppe auf. Bei Einw. von naszierendem Br auf Carbazol erhält man je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Resultate, stets wird jedoch eine gewisse Menge Br zur Oxydation verbraucht, wobei dann gleichzeitig eine Substitution stattfindet. Die Oxydation führt entweder zu der Verb. I. oder zu dem Körper II. und erfordert auf 1 Mol. Carbazol 1 Mol. Br. Löst man Carbazol

I. $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_3}{C_6H_4}{>}N$ II. $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_3}{C_6H_3}{>}NH$ III. $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_3Br}{C_6H_4}{>}NH$

in Eg., giebt HCl und KBr-Lsg. hinzu, so werden beim Zusetzen von $KBrO_3$-Lsg. bis zur ersten, längere Zeit bleibenden Br-Rk. so viel Kubikzentimeter verbraucht, als das Dibromid erfordern würde, während sich das *Monobromid* (III.) bildet; F. 197,5°. In konz. H_2SO_4 ganz geringe Grünfärbung bei Zusatz von HNO_3.

Nach B. des Monobromids geht die weitere Br-Aufnahme nur noch sehr langsam vor sich. Nach Verbrauch von 3 Mol. Br stellt sich ein Gleichgewichtszustand her, wobei ein *Dibromid*, F. 170,5°, das nicht rein zu sein scheint, entsteht. — Bei Bromierung in Bzl.- u. Ä.-Lsg. werden direkt verbraucht 2,5 Mol. Br auf 1 Mol. Carbazol, obwohl sich hierbei ein Körper bildet, der weniger Br als das Monobromid enthält. — Zur *Gehaltsbestimmung des Carbazols* eignet sich am ehesten die Titration in Eg.-Lsg. bis zur erstmalig eintretenden, längere Zeit bleibenden Br-Rk. Hierbei werden 2 Mol. Br auf 1 Mol. Carbazol verbraucht, trotzdem nur ein Monobromid entsteht. (Z. f. angew. Ch. **1901**. 784—85. 30/7. Darmstadt. Techn. Hochsch.) HEFELMANN.

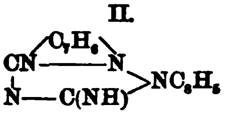
G. Pellizzari u. **C. Roncagliolo**, *Untersuchungen über das Guanazol.* Die vorliegende Arbeit bildet eine Ergänzung und Fortsetzung der von PELLIZZARI begonnenen Unterss. (vgl. Gaz. chim. ital. **21**. II. 141 und **24**. I. 481). Teil I. Über das Phenylguanazol. Das bereits früher beschriebene *Phenylguanazol* (Formel I), weiße M., F. 175°, liefert (4 g) in der Kälte unter Kühlung mit Acetanhydrid (10 ccm) ein *Monoacetylprod.*, $C_8H_8N_5(CH_3CO)\cdot 2H_2O$, aus A. und dann aus W. unter Zusatz von Tierkohle ein- bis zweizentimeterlange, flache Prismen, F. 244°, l. in w. W. und w. A., fast unl. in A., durch SS., sowie Basen leicht verseifbar, die schon bei längerem Aufbewahren an der Luft ihr Krystallw. verlieren und undurchsichtig werden. Bildet mit Acetanhydrid in der Wärme ein *Diacetylprod.*, $C_8H_7N_5(CH_3CO)_2$, das auch aus Phenylguanazol (5 g) bei etwa $^1/_4$-stündigem Kochen am Rückflußkühler mit 20 ccm Acetanhydrid entsteht. Aus A. weiße Kryställchen, aus W. durchscheinende kleine Prismen, F. 212°, zl. in A., wl. in W., während es aus sehr verd. Essigsäure in glänzenden Nadeln mit 4 leicht abspaltbaren Mol. H_2O krystallisiert. Beim Kochen mit verd. HCl bildet es das Phenylguanazolchlorhydrat zurück, dagegen liefert es bei etwa 2-stündigem Kochen in etwas Acetanhydrid ein *Tetracetylprod.*, $C_8H_5N_5\cdot(CH_3CO)_4$, kleine Nadeln, F. 157°, das schon an feuchter Luft sowie beim Umkrystallisieren aus W., langsamer auch aus A., sich in das Diacetylderivat zurückverwandelt. — *Benzylidenphenylguanazol*, $C_{15}H_{13}N_5$, entsteht bei Einw. auch von überschüssigem Benzaldehyd auf die alkoh. Lsg. von Phenylguanazol. Aus A. dünne Nadeln, F. 228°, unl. in W., wl. auch in der Wärme, in A., Ä., Chlf.; mit verdd. Mineralsäuren auch in der Kälte sich in seine Komponenten spaltend. Es kommt ihm wohl die Formel II. zu. — *Nitrosophenylguanazol*, $C_8H_8N_5(NO)$. B. Besser als mittels KNO_2, durch Einw. von 0,7 g Amylnitrit auf 1 g Phenylguanazol in 15 ccm A. Gelbes Pulver, F. gegen 245°, unbeständig in W., wl. in A.; giebt die LIEBERMANN'sche Nitrosork. — Bei dreistündigem Erhitzen mit CH_3J (3 g) im geschlossenen Gefäß auf 100° liefert das Phenylguanazol (5 g) in Methylalkohol (20 ccm) das *Jodhydrat des Phenylmethylguanazols*, $C_8H_8N_5\cdot CH_3\cdot HJ$, gelbliche Nadeln, F. 258°, das mit konz. KOH die freie *Base* $C_8H_8N_5\cdot CH_3$ (Formel III), F. 208°, gab, die sich identisch erwies mit dem aus Dicyandiamid und Hydrazomethylphenylchlorhydrat er-

haltenen Prod. (l. c.). Daraus ergiebt sich seine Konstitution, sowie überhaupt, daſs für das Phenylguanazol die angenommene Imidformel der noch in Betracht zu ziehenden

I.

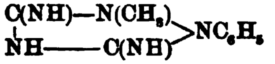
Phenylguanazol oder *1-Phenyl-3,5-diimidotriazolidin.*

II.



Monobenzylidenphenylguanazol.

III.

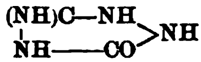


Phenylmethylguanazol oder *1-Phenyl-2-methyl-3,5-diimidotriazolidin.*

tautomeren Amidformel vorzuziehen ist. — Das Platindoppelsalz des Phenylguanazols, $(C_8H_9N_5 \cdot HCl)_2PtCl_4 \cdot 2H_2O$, gelbe lange Nädelchen, ll. in W., giebt nicht mehr die ANDERSON'sche Rk., im Gegensatz zu den entsprechenden Salzen des Phenyltriazols und Phenylimidotriazolins, und macht Vf. auf den Zusammenhang dieser Rk. mit dem Vorhandensein von doppelten Bindungen aufmerksam.

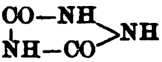
Teil II. Über das Imidurazol. Das durch Kondensation von 1. Mol. Guanidin, 1 Mol. Harnstoff und 1 Mol. Hydrazin gebildete *Imidurazol* (Formel IV.), das ein Mittelglied zwischen *Urazol* (V.) und Guanazol darstellt, erhält man auch nach Methoden, die den Bildungsweisen dieser Körper analog sind, am besten durch Einw. von 10 g Hydrazinmonochlorhydrat auf 20,21 g Dicyandiamidinchlorhydrat, $NH[NH_2 \cdot C(NH)](NH_2 \cdot CO) \cdot HCl$, im H_2SO_4-Bade neben etwas *Imidurazoimidurazol* (s. u. Teil III), unl. in sd. W. Aus mit Essigsäure angesäuertem W. krystallisiert das Imidurazol in kleinen weiſsen, nadelförmigen Krystallen, F. 285°, unl. in A. und Ä., l. in W., die auch beim Erhitzen von 3 g Harnstoff mit 7,3 g Amidoguanidinchlorhydrat, $C(NH)(NH \cdot NH_2)(NH_2) \cdot HCl$ unter NH_3-Entw. sich bilden. Das Imidurazol, l. in Alkalien und verdd. Mineralsäuren, bildet keine gut charakterisierten Salze, reduziert ammoniakalisches $AgNO_3$ und giebt mit $FeCl_3$ eine Rotfärbung. Bei etwa halbstündigem Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid liefert es ein *Diacetylprod.*, $C_2H_2ON_4(CH_3CO)_2$ (VI.), aus sd. A. kleine, glänzende Nadeln, F. über 300°, l. in w.

IV.



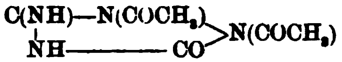
Imidurazol oder *3,5-Imidotriazolidon.*

V.



Urazol oder *3,5-Triazolidon.*

VI.



Diacetylprod. des Imidurazols.

W., aber bei längerem Kochen damit sich verseifend. — *Phenylimidurazol(1-Phenyl-3-imido-5-triazolidon)*, $C_2H_2ON_3 \cdot NC_6H_5$, entsteht a. durch Einw. von 8 g Harnstoff auf 12 g Phenylamidoguanidinchlorhydrat gemäſs der Gleichung:

$$NH : C(NH_2) \cdot NH \cdot NHC_6H_5 + H_2N \cdot CO \cdot NH_2 = 2NH_3 + C_2H_2ON_3 \cdot NC_6H_5,$$

b. aus Phenylhydrazinchlorhydrat (4 g) und Dicyandiamidinchlorhydrat (6 g) und schlieſslich c. aus dem Phenylguanazol durch 20%ige KOH bei 24-stündigem Kochen am Rückfluſskühler oder glatter im Autoklaven bei 7—8-stündigem Erhitzen auf 160—170°. Ein bei den Bildungsweisen b und c theoretisch mögliches isomeres Phenylimidurazol bildete sich dabei nicht, vielmehr wurden in allen Fällen nach dem Umkrystallisieren aus W. feine glänzende, nadelförmige, weiſse Krystalle, F. 272—273°, wl. in k. W. und in A., unl. in Chlf., Lg., l. in Alkali und daraus durch SS. fällbar, erhalten; die wss. Lsg. reagiert gegen Lackmus schwach sauer, zeigt aber auch schwach basische Eigenschaften. Silbersalz, $C_8H_7ON_4Ag$, auf Zusatz von $AgNO_3$ zu der mit HNO_3 angesäuerten w. wss. Lsg. des Phenylimidurazols erhalten, bildet glänzende durchscheinende, mit W. sich zers. Krystalle. Das Chlorhydrat, $C_8H_8ON_4 \cdot HCl + H_2O$, weiſse, nadelförmige Krystalle, mit W. leicht dissociierend, gewinnt man aus der Lsg. des Phenylimidurazols in konz. HCl.

Teil III. Kondensationsprodd. des Guanazols. Analog wie das s-Methylphenylhydrazin reagiert auch das Guanazol mit Dicyandiamid unter B. von *Guanazoguanazol*, $C_4H_6N_8$, (Formel VII), das auch direkt bei Einw. von 2 Mol. Dicyandiamid

VII.	VIII.	IX.
$NH<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NH)\cdot N\cdot C(NH)}{C(NH)\cdot N\cdot C(NH)}>NH$	$NH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot N\cdot CO}{CO\cdot N\cdot CO}>NH$	$NH<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NH)\cdot N—CO}{C(NH)\cdot N\cdot C(NH)}>NH$
Guanazoguanazol.	Urazourazol.	Imidurazoguanazol.

auf 1 Mol. Hydrazinmonochlorhydrat entsteht. Dieses Guanazoguanazol bildet das Endglied einer Reihe, die sich vom *Urazourazol* (VIII.), das sich allerdings bisher nicht fassen liefs, durch Ersatz der Carbonylgruppen durch Carbimidgruppen ableiten läfst. Von den Zwischengliedern haben Vff. das *Imidurazoguanazol* (IX.), das *Urazoguanazol* (X.) und das *Imidurazoimidurazol* (XI.), aber bisher nicht das *Imidurazourazol* (XII.) isolieren können. Jedenfalls aber beweisen diese Kondensationen, dafs

X.	XI.	XII.
$NH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot N\cdot C(NH)}{CO\cdot N\cdot C(NH)}>NH$	$NH<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NH)\cdot N—CO}{CO—N\cdot C(NH)}>NH$	$NH<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NH)\cdot N\cdot CO}{CO—N\cdot CO}>NH$
Urazoguanazol.	Imidurazoimidurazol.	Imidurazourazol.

das Urazol und Guanazol die angenommenen Konstitutionsformeln besitzen, d. h. die, für s. sekundäre Hydrazine charakteristische, Gruppe —NH—NH—.

Guanazoguanazol, $C_4H_6N_8$ (VII.) B. a. Beim mehrstündigen Kochen einer Lsg. von 7,5 g Guanazolchlorhydrat und 12 g Dicyandiamid in wenig w. W. in einem offenen Gefäfs unter Ersatz des verdampfenden W. und b. weit einfacher und besser aus Hydrazinsalzen (am glattesten aus dem Monochlorhydrat) und Dicyandiamid entweder in wss. Lsg. oder aber, mit besserer Ausbeute; durch Erhitzen derselben im H_2SO_4-Bade. Tritt als Nebenprod. auch bei der Darst. des Guanazols auf. Aus viel sd. W. kleine weifse, glänzende Blättchen ohne F., beim Erhitzen im Glasrohr unter teilweiser Zers. sublimierend, unl. in A. und k. W., wl. in sd. W., l. in Mineralsäuren und daraus durch Alkalien fällbar. Giebt ein höchst unbeständiges Chlorhydrat. Sein Platindoppelsalz, $(C_4H_6N_8\cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, kleine gelbe Prismen, erhält man, indem man zu dem in w. W. suspendierten Guanazoguanazol tropfenweise konz. HCl zufügt, bis sich alles gel. hat, und nach Zusatz von $PtCl_4$ bei etwa 50° vorsichtig eindampft. In analoger Weise bereitet man das *Pikrat* $C_4H_6N_8\cdot C_6H_3O_7N_3$, aus W. aus Kryställchen gebildete Aggregate, bei 270° erweichend und unter Zers. schm., wl. in W. und A. In verd. HNO_3 gel., liefert die Base mit $AgNO_3$ einen weifsen Nd., unl. in W., der Zus. $C_4H_6N_8\cdot AgNO_3$. Bei etwa einstündigem Kochen mit Acetanhydrid (5 Teile) bildet das Guanazoguanazol (1 Teil) ein *Diacetylprod.*, $C_4H_4N_8(C_2H_3O)_2$, während in Lsg. ein *Triacetylprod.*, $C_4H_3N_8\cdot(C_2H_3O)_3$ bleibt, das durch W. als weifses Pulver gefällt wird. Beide Prodd., unl. in W., schm. nur bei hoher Temperatur unter Zers. — *Imidurazoguanazol*, $C_4H_5ON_7$ (IX.), entsteht aus dem Guanazoguanazol beim Kochen seiner mit der erforderlichen Menge HCl angesäuerten wss. Lsg. am Rückflufskühler, bis eine Probe davon sich in KOH völlig löst. Man dampft ein und fällt mit W. Weifse krystallinische M., l. in w. verdd. Mineralsäuren. Zeigt, gegenüber dem Guanazoguanazol, sehr schwache basische, dagegen weit mehr saure Eigenschaften. Aus den Alkalilsgg. fällt Essigsäure und bei vorsichtiger Fällung auch Salzsäure das Imidurazoguanazol als gelatinöse M. [das entsprechende Chlorhydrat (?)], die mehr oder minder schnell in die krystallinische Form übergeht; mit $AgNO_3$ giebt die Alkalilsg. einen weifsen, flockigen Nd. — *Urazoguanazol*, $C_4H_4O_2N_6$ (X.) B. Beim Erhitzen im H_2SO_4-Bade äquimolekularer Mengen von a. Urazol und Dicyandiamid und b. (weniger einfach) Guanazol und Biuret. Nach dem Behandeln mit w. W. und nach dem Waschen mit HCl-haltigem

W. hinterbleibt das Urazoguanazol, weifses Pulver ohne F., im Röhrchen unter teilweiser Zers. sublimierend, sll. in Alkali, wl. in NH_3, aus diesen Lsgg. durch SS. in gelatinöser Form ausfallend. Giebt in KOH-Lsg. mit $AgNO_3$ einen weifsen Nd. — *Imidurazoimidurazol*, $C_4H_4O_2N_6$ (XI.) entsteht, aufser bei der Gewinnung des Imidurazols (s. o. Teil II), in analoger Weise wie das Guanazoguanazol mittels Dicyandiamidinchlorhydrat, entweder aus dem Imidurazol oder aber direkt aus Hydrazinchlorhydrat. Aus sehr viel mit Essigsäure angesäuertem sd. W. undeutlich krystallinisches, weifses, unschmelzbares Pulver, l. in Alkalien, daraus durch SS. als gelatinöse M. fällbar; reduziert nach längerem Kochen mit Alkali ammoniakalisches Silbernitrat.

Anhang. **Roncagliolo** hat durch Erhitzen von sorgfältig gereinigtem Naphtylhydrazinchlorhydrat und Dicyandiamid im H_2SO_4-Bade das bisher unbekannte *α-Naphtylguanazol*, $C_2H_4N_4\cdot NC_{10}H_7$, dargestellt. Aus sd. W. unter Zusatz von Tierkohle weifse, nadelförmige Krystalle von ausgeprägt basischen Eigenschaften, F. 230°, l. in w. W., wl. in A., swl. in Chlf. und Bzn. Chlorhydrat, $C_{12}H_{11}N_5\cdot HCl$, entsteht beim Eindampfen der konz. HCl-Lsg. der Base zur Trockene. Aus A. weifse, primatische Krystalle, F. 273°, ll. in W., wl. in A., ihre wss. Lsg. giebt mit $PtCl_4$ ein flockiges, gelbes Platinsalz, mit Pikrinsäure ein gut krystallisiertes Pikrat. — Hinsichtlich einer rationellen Nomenklatur der beschriebenen Verbb. führen Vff. dieselben auf das *1,2,4-Triazol* (Pyrrodiazol-2,4) zurück, bezw. auf seine Reduktionsprodd. das *Triazolin*, *Triazolon* und *Triazolidin*, analog dem Pyrazolin, Pyrazolidin und Pyrazolon konstituiert. (Gaz. chim. ital. **31**. I. 477—513. 27/7. [11/3.] Genua. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH.

Guido Pellizzari u. **Cesare Roncagliolo**, *Über die isomeren Phenylamidoguanidine.* (Vergl. Gaz. chim. ital. **21**. I. 330; **26**. II. 179; C. **91**. II. 21; **96**. II. 892.) I. Teil. Über das Phenylamidoguanidin (Anilguanidin), $C(:NH)\cdot(NH_2)(NH\cdot NHC_6H_5)$. Dasselbe kondensiert sich mit Acetessigester, gemäfs der Gleichung:

$$C_6H_{10}O_3 + C_7H_{10}N_4 = H_2O + C_2H_6O + C_{11}H_{12}ON_4$$

unter B. eines Körpers $C_{11}H_{12}ON_4$, der bei Behandlung mit HCl sich spaltet in Phenylhydrazin und in Methyluracyl (Formel I.) und der danach nur die Konstitution des *Phenylhydrazinmethylpyrimidons* (Formel II.), resp. der ihm tautomeren

$$\text{I.}\ CO<\begin{matrix}NH\text{——}CO\\NH\text{—}CCH_3\end{matrix}>CH \qquad \text{II.}\ C_6H_5N_2H_2C<\begin{matrix}NH\text{——}CO\\N\text{—}C(CH_3)\end{matrix}>CH$$

Enolform des *Phenylhydrazinmethyloxypyrimidins* besitzen kann. Dasselbe, durch siebenstündiges Kochen, von 10 g Phenylamidoguanidinchlorhydrat, 2,8 g trockenem Natriumcarbonat und 7 g mit 50 ccm A. verd. Acetessigester bereitet, krystallisiert aus sd. A. in feinen, weifsen Nadeln $C_{11}H_{12}ON_4$, bei 200° sich rötend und gegen 230° sich zers., wl. in A., unl. in Ä., ll. in KOH und in verd. SS. Beim Abkühlen der w. HCl-Lsg. scheidet sich sein Chlorhydrat, $C_{11}H_{12}ON_4\cdot 2HCl$, weifse Nadeln, bei 200° sich rötend, bei 220—230° sich zers., wl. in h. W. u. A., ab. Beim zwölfstündigen Erhitzen mit mäfsig konz. HCl im Autoklaven auf 150° spaltet es sich vollständig in *Phenylhydrazin* und *Methyluracyl*, $C_5H_6ON_2$, das sich völlig identisch erwies mit einem nach BEHREND synthetisch bereiteten Prod. — In Eg.-Lsg. bildet es mit der berechneten Menge Brom in Essigsäure ein *Dibromderivat*, $C_{11}H_{12}ON_4Br_2$ (Formel III.), weifses, krystallinisches Pulver, bei 220—222° sich zers., fast unl. in

$$\text{III.}\ C_6H_5N_2H_2C<\begin{matrix}NH\text{———}CO\\N\text{—}CBr(CH_3)\end{matrix}>CHBr \qquad \text{IV.}\ C_6H_5N_2H_2C<\begin{matrix}NH\text{——}CO\\N\text{—}C(CH_3)\end{matrix}>CC_2H_5$$

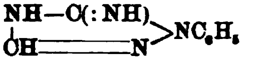
W. und A., wl. in sd. Essigsäure, l. in verd. KOH, aber unl. in verd. SS. — *Phenylhydrazinäthylmethylpyrimidon*, $C_{13}H_{16}ON_4$ (Formel IV.). B. Bei fünfstündigem

Kochen von 5 g Phenylamidoguanidinchlorhydrat, 1,4 g trockenem Na_2CO_3 mit 4,25 g Äthylacetessigester in 40 ccm A. Zu Aggregaten vereinigte dünne Nädelchen, bei 215° erweichend, gegen 235° schm., l. in sd. A., fast unl. in W. — *Methylphenylhydrazinmethylpyrimidon*, $C_5H_5ON_2 \cdot NCH_3 \cdot NHC_6H_5$ (V.). B. Beim achtstündigen Kochen von 5 g Phenylamidomethylguanidinchlorhydrat, 1,3 g Na_2CO_3 und 3,5 g Acetessigester in 50 ccm A. Aus einem Gemisch von 1 Tl. A. und 4 Tln. W. lange, weiße Nadeln, F. 192°, zl. in A., wl. in W., ll. in Alkalien und verd. SS. Liefert in salzsaurer Lsg. ein krystallisiertes Platinsalz und ein Pikrat.

II. Teil. Über das Amidophenylguanidin, $C(:NH)(NH_2)(NC_6H_5NH_2)$. Dasselbe reagiert mit Aldehyden (und Ketonen) allgemein gemäß der Gleichung:

$$RCHO + H_2N \cdot N(C_6H_5) \cdot C(:NH)(NH_2) = H_2O + RCH:N \cdot N(C_6H_5) \cdot C(:NH)(NH_2).$$

Nitrat des Äthylidenamidophenylguanidins, $C(:NH)(NH_2)(NC_6H_5N:CH \cdot CH_3) \cdot HNO_3$. B. Man leitet durch eine mit etwas HNO_3 angesäuerte Lsg. von 2 g Amidophenylguanidinnitrat in wenig W. den durch Kochen von Paraldehyd mit H_2SO_4 bereiteten Acetaldehyd bis zum deutlich wahrnehmbaren Überschuß. Kleine, weiße Nadeln, F. 182°, zl. in A. u. W.; spaltet sich beim Kochen in saurer Lsg. in seine Komponenten. — *Nitrat des Chloralamidophenylguanidins*, $C(:NH)(NH_2)[NC_6H_5 \cdot NH \cdot CH(OH)CCl_3] \cdot HNO_3$. B. Beim Hinzufügen von 1,64 g Chloralhydrat in wenig W. zu der Lsg. von 2 g Nitrat der Base in wenig w. W. Aus wenig W. nadelförmige, dünne Krystalle, F. 130°, zl. in A. und W., bei längerem Kochen in saurer Lsg. sich zersetzend. — *Nitrat des Acetessigesteramidophenylguanidins*, $C(:NH)(NH_2) \cdot [NC_6H_5N:C(CH_3)CH_2CO_2C_2H_5] \cdot HNO_3$. B. Aus einer mit etwas HNO_3 angesäuerten Lsg. von 4,5 g Nitrat der Base in 10 ccm W. mittels 3,9 g Acetessigester. Aus W. kurze Krystalle, F. 160°. — Aus diesem und auch analogen Körpern einen heterocyklischen 7-Ring mit doppelten Bindungen zu gewinnen, gelang nicht. — *1-Phenyl-5-imidotriazolin*, $C_2H_3N_3 \cdot NC_6H_5$ (Formel VI.). (Über ein Isomeres vgl. CUNEO,

V. VI. 

Gaz. chim. ital. **29**. I. 12; C. **99**. I. 880.) B. Bei etwa einstündigem Kochen von 4 g des Nitrats von Amidophenylguanidin mit 1,24 g Natriumformiat und 10 ccm krystallisierter Ameisensäure. Lange, weiße, glänzende Nadeln, F. 157°, ll. in A., wl. in W. Giebt in wss. HCl-Lsg. mit Pikrinsäure ein Pikrat, $C_8H_8N_4 \cdot C_6H_3O_7N_3$, aus sd. W. gelbe, glänzende Nadeln, F. 175°, wl. in W., zl. in A., und in konz. HCl-Lsg. mit $PtCl_4$ ein Platindoppelsalz, $(C_8H_8N_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$, F. 197°. (Gaz. chim. ital. **31**. I. 513—26. 27/7. [14/3.] Genua. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH.

G. Pellizzari u. R. Rickards, *Verbindungen des Amidophenylguanidins mit Aldehyden und mit Ketonen.* (Vergl. vorst. Ref.) *Nitrat des Furfurolamidophenylguanidins*, $C(:NH)(NH_2)(NC_6H_5N:CHC_4H_3O) \cdot HNO_3$. B. Man fügt zu einer Lsg. von 8 g Amidophenylguanidinnitrat in wenig W. 3,6 g frisch destilliertes Furfurol und 3 Tropfen verd. HNO_3. Aus W. unter Zusatz von Tierkohle und dann aus A. weiße durchscheinende, prismatische Krystalle, F. 171° unter Zers., swl. in Ä., unl. in Lg. Giebt in wss. Lsg. mit Pikrinsäure ein *Pikrat* $C_{12}H_{12}ON_4 \cdot C_6H_3O_7N_3$, aus A. Nadeln, F. 218° unter Zers., swl. in k. W. u. in konz. wss. HCl-Lsg. mit $PtCl_4$ ein Platindoppelsalz $(C_{12}H_{12}ON_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$, F. 207° unter Zers., swl. in k. W. und A. — *Nitrat des Salicylidenamidophenylguanidins*, $C(:NH)(NH_2)[NC_6H_5N:CHC_6H_4 \cdot (OH)] \cdot HNO_3$. B. Aus 8 g Nitrat der Base in wenig W., 4,5 g Salicylaldehyd und 2—3 Tropfen verd. HNO_3. Aus Alkohol weiße, am Licht sich gelbrötlich färbende Blättchen, F. 207—208° unter Zers., wl. in k., l. in sd. W., ll. in w. A., unl. in Ä. und Lg. *Pikrat*, $C_{14}H_{14}ON_4 \cdot C_6H_3O_7N_3$, aus A. sehr dünne, gelbe Nadeln, F. 254° unter Zers., l. in w. W. Pt-Salz, $(C_{14}H_{14}ON_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$, aus der wss. konz. mit

etwas konz. HCl angesäuerten Lsg. der Base mittels $PtCl_4$ gelbe Kryställchen, F. 220—221°, swl. in W. und A. — *Nitrat des m-Nitrobenzylidenamidophenylguanidins*, $C(:NH)(NH_2)(NC_6H_5N:CH\cdot C_6H_4NO_2)\cdot HNO_3$. B. Aus 8 g Nitrat der Basen und 5,6 g m-Nitrobenzaldehyd in A. unter Zusatz von 2—3 Tropfen verd. HNO_3. Aus A. kleine, weiße Nädelchen, F. 199° unter Zers., wl. in k., ll. in w. W. *Pikrat*, $C_{14}H_{13}O_2N_5\cdot C_6H_3O_7N_3$, aus A. goldgelbe Nädelchen, F. 250° unter Zers., swl. in k. W. — *Pikrat des Vanillidenamidophenylguanidins*, $C(:NH)(NH_2)[NC_6H_5N:CH\cdot C_6H_3(OH)(CH_3O)]\cdot C_6H_3O_7N_3$. B. Auf Zusatz von Pikrinsäure zu dem aus 8 g Nitrat der Base u. 5,7 g Vanillin in A. mittels etwas HNO_3 entstehenden unreinen sirupösem entsprechenden Nitrat nach Verdünnung mit viel W. Aus A. Nadeln, F. 234° unter Zers., fast unl. in k., wl. in w. W. — *Nitrat des Citralamidophenylguanidins*, $C(:NH)(NH_2)[NC_6H_5N:CH\cdot CH:C(CH_3)CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)CH_3]\cdot HNO_3$. B. Aus 6 g Nitrat der Base in 30 ccm W., 2—3 Tropfen verd. HNO_3, 5 g Citral und 6 ccm A. Aus wenig A. auf Zusatz von W. krystallinische, weiße M., von 110° an erweichend und bei 120° etwa schm., swl. in k., zl. in w. W., sll. in A.; aus diesen Solvenzien läßt es sich oft nur schwer erst durch Zusatz eines Krystalls wieder krystallinisch erhalten. *Pikrat*, $C_{17}H_{24}N_4\cdot C_6H_3O_7N_3$, F. 166—170° aus sd. A. gelbe, glänzende Schüppchen, swl. in k., unl. in w. W. — *Nitrat des Acetophenonamidophenylguanidins*, $C(:NH)(NH_2)[NC_6H_5N:C(CH_3)C_6H_5]$. B. Aus 8 g Nitrat der Base und 4,5 g Acetophenon in wss.-alkoh., mit HNO_3 angesäuerter Lsg. Aus A. farblose, glänzende Krystalle, F. 181° unter Zers., swl. in k. W. und k. A. *Pikrat*, $C_{15}H_{16}N_4\cdot C_6H_3O_7N_3$, aus der alkoh. Lsg. des Nitrats mittels Pikrinsäure; aus A. gelbes Krystallpulver, F. 220—221° unter Zers. — Die Verss., analoge Kondensationsprodd. aus Aceton, Benzophenon, Benzil, Glucose und Laktose zu erhalten, verliefen ergebnislos. (Gaz. chim. ital. **31**. I. 526—36. 27/7. [14/3.] Genua. Allgem. chem. Univ.-Lab.) Roth.

R. Fosse, *Über die Bromhydrine und Chlorhydrine des angeblichen Dinaphtylenglykols*. Durch Einw. von Chlf. auf β-Naphtol erhielt Rousseau angeblich das *Dinaphtylenglykol* (I.) und durch Behandlung desselben mit rauchender HCl u. HBr zwei Verbb. des *Brom*- und *Chlorhydrins* des Dinaphtylenglykols (II.; X = Cl,

$$\text{I.}\ \begin{array}{l} C_{10}H_6\cdot C\cdot OH \\ \quad | \qquad \| \\ C_{10}H_6\cdot C\cdot OH \end{array} \qquad \text{II.}\ \begin{array}{l} C_{10}H_6\cdot C\cdot X \\ \quad | \qquad \| \\ C_{10}H_6\cdot C\cdot OH \end{array} + HX + 3H_2O$$

bezw. Br). Diese beiden Verbb. sind, wie Vf. experimentell nachzuweisen vermochte, nichts anderes als das krystallwasser- u. halogenwasserstoffhaltige *Monobrom*-, bezw. *Monochlordinaphtoxanthen*, $Br\cdot CH<(C_{10}H_6)_2>O$, bezw. $Cl\cdot CH<(C_{10}H_6)_2>O$, über die Vf. kürzlich (S. 429) berichtet hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 236 bis 237. [22/7.*].) Düsterbehn.

Physiologische Chemie.

Wyndham R. Dunstan und **T. A. Henry**, *Über Natur und Ursprung des Giftes von Lotus Arabicus*. In einer vorläufigen Mitteilung (Proc. Royal Soc. London 67. 224) haben die Vff. dargelegt, daß genannte Pflanze ihre giftigen Eigenschaften der Blausäure verdankt, welche beim Zerquetschen der Pflanze mit Wasser durch hydrolytische Einw. des Enzyms Lotase auf das Glucosid Lotusin neben Dextrose und Lotoflavin entsteht. Weitere Unterss. über Lotusin, Lotoflavin und Lotase haben folgendes ergeben: *Lotusin* ist ein gelber, krystallinischer Körper, der beim Erwärmen sich ohne scharfen F. zersetzt, von der Zus. $C_{28}H_{31}O_{16}N$. Verd. SS. bewirken hydrolytische Spaltung:

$$C_{28}H_{31}O_{16}N + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + HCN + C_{15}H_{10}O_6,$$

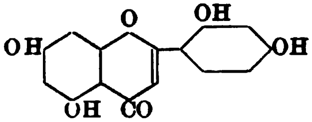
es entstehen Dextrose, Blausäure und Lotoflavin. Wss. Alkali wirkt ein unter B. von NH_3 u. einer einbasischen S. $C_{28}H_{32}O_{18}$, *Lotusinsäure*, $C_{28}H_{31}O_{16}N + 2H_2O = C_{28}H_{32}O_{18} + NH_3$. Lotusinsäure wird durch verd. SS. in Lotoflavin, Dextrose und Heptogluconsäure (Dextrosecarbonsäure) gespalten:

$$C_{28}H_{32}O_{18} + 2H_2O = C_{15}H_{10}O_6 + C_6H_{12}O_6 + C_7H_{14}O_8.$$

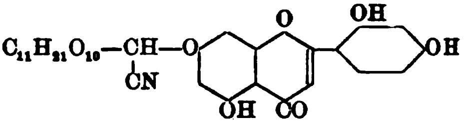
Lotoflavin ist ein gelber, krystallinischer Körper, ll. in A. oder h. Eg., ebenso in wss. Alkalien. Es liefert ein Tetraacetylderivat und zwei isomere, in einander überführbare Trimethyläther, die ein Acetyltrimethyllotoflavin geben. Schm. Kali bildet Phloroglucin u. β-Resorcylsäure. — Lotase gleicht im allgemeinen anderen hydrolytischen Enzymen, nur verliert sie ihre hydrolytische Wirkung leichter, sowohl durch Hitze, wie auch durch A. oder Glycerin. Auch ein amylolytisches und ein proteolytisches Enzym kommen in der Pflanze vor.

Das Lotoflavin ist demnach als phenyliertes Phenyl-γ-pyron (I.), das Lotusin als Lotoflavinäther des Maltosecyanhydrins (II.) aufzufassen.

I.



II.



(Proc. Royal Soc. London **68**. 374—78. 30/7. [20/6.*]; Chem. News **84**. 26—27. 19/7. Imperial Institute.) HESSE.

Konstantin Archangelski, *Über Rhododendrol, Rhododendrin und Andromedotoxin*. Die Blätter von Rhododendron Chrysanthum enthalten nach den Unterss. von THAL (Pharmazeut. Zeit. f. Rußland **1883**. 209) das Glucosid Ericolin. Daneben findet sich in ihnen aber auch das von EIJKMAN (Rec. trav. chim. Pays-Bas, **1**. 225) und von PLUGGE (PFLÜGER's Arch. **40**. 480) aus verschiedenen Andromeda-Arten u. aus Rhododendron ponticum dargestellte *Andromedotoxin*, ferner ein Glucosid, welches Vf. *Rhododendrin* nennt, und das campherartige Spaltungsprod. des letzteren, das *Rhododendrol*.

Rhododendrol, $C_{10}H_{12}O_2$. Zur Darst. desselben wird der wss. Auszug der getrockneten Blätter mit basischem Bleiacetat gefällt und das entbleite Filtrat eingeengt und mehrmals mit Ä. ausgeschüttelt, in welchen Rhododendrol und Ericolin übergehen, während das Andromedotoxin und das Rhododendrin im W. zurückbleiben. Die äth. Lsg. wird mit KOH und W. gewaschen, dann der Ä. abdestilliert und das zurückbleibende Rhododendrol aus W. umkrystallisiert. Lange, farblose Nadeln oder feine Krystallplättchen; F. 79,5—80°; sublimiert unzersetzt. Ll. in h., wl. in k. W. Giebt beim Erhitzen mit HNO_3 Rotfärbung, die durch Alkali in Gelb übergeht. — Wirkt bei Fröschen ähnlich wie Campher, während es bei Warmblütern, in deren Harn es anscheinend mit Glucuronsäure gepaart zur Ausscheidung gelangt, keine Vergiftungserscheinungen hervorruft.

Rhododendrin, $C_{16}H_{22}O_7$. Darst. durch Einengen der vom Rhododendrol mittels Ä. befreiten Fl.; das Rhododendrin krystallisiert allmählich aus und wird aus W. umkrystallisiert. F. 187—187,5°. Schmeckt bitter. Ll. in h., wl. in k. W., ll. in A., swl. in Chlf. und Ä. Wird beim Kochen mit verd. SS. in einen reduzierenden Zucker, dessen Osazon bei 194—195° schm., und in Rhododendrol gespalten — entsprechend der Gleichung:

$$C_{16}H_{22}O_7 + H_2O = C_{10}H_{12}O_2 + C_6H_{12}O_6.$$

Das Rhododendrin hat keine pharmakologische Wirkung.

Das Andromedotoxin erhielt Vf. nach einem von dem bisher üblichen abweichenden Verf., indem er den eingeengten (von Rhododendrol und Ericolin mittels Ä befreiten) Auszug mit Chlf. ausschüttelte, in welchem das Andromedotoxin ll., das Rhododendrin swl. ist. Eigenschaften und pharmakologische Wirkungen stimmten mit den Angaben von PLUGGE überein. Eine wesentliche Abweichung besteht aber darin, daſs nach dem Vf. das Andromedotoxin beim Frosch und bei Säugetieren eine ausgesprochene digitalinartige Wirkung auf das Herz besitzt. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **46**. 313—20. 26/7. Straſsburg. Lab. f. experiment. Pharmakol.)

BURIAN.

E. Godlewski u. **F. Polzeniusz**, *Intramolekulare Atmung von Samen.* Nach einer Litteraturübersicht berichten Vff. über ihre Unterss., die in Fortsetzung früherer Arbeiten (Apoth.-Ztg. **12**. 717; C. **98**. I. 65) zur Aufklärung der intramolekularen Atmung von Erbsen und einigen anderen Pflanzensamen in eigenen, sterilisierbaren (Vff. betonen die Sterilität als unerläſsliche Bedingung bei derartigen Unterss.) und luftleer gemachten App. unternommen wurden. Die Anordnung der Verss., die Ergebnisse und anschlieſsend die Bedeutung der intramolekularen Atmung für die höheren Pflanzen, ihre Beziehungen zur n. Atmung u. die Erklärungsmöglichkeiten der Erscheinungen werden ausführlich erörtert und die Hauptresultate in folgender Weise zusammengefaſst: 1. Das Mengenverhältnis von A. u. CO_2, die bei der intramolekularen Atmung von in O-freiem W. liegenden Erbsensamen gebildet werden, entspricht dem der alkoh. Gärung. — 2. Die Menge des A. kann bis 22% der ursprünglichen Trockensubstanz der Samen erreichen. — 3. Die Atmung vollzieht sich dabei auf Kosten ihrer Kohlehydrate, namentlich der Reservestärke. — 4. In Glykoselsg. vergären die Erbsen auch einen Teil der Glykose; die Menge des gebildeten A. kann dann bis 27% der Samentrockensubstanz erreichen. — 5. In Rohrzuckerlsgg. invertieren die Erbsen den Rohrzucker und vergären einen Teil des gebildeten Invertzuckers. — 6. Die bei der intramolekularen Atmung entstehenden Nebenprodd. übersteigen die der gewöhnlichen alkoh. Gärung nicht. — 7. Asparagin wird aus den Proteïnstoffen der Erbsen nicht gebildet. — 8. Nach Satz 1—6 ist diese Atmung der Erbsen mit der alkoh. Gärung identisch. — 9. Nach 3—5 kann Verzuckerung der Stärke u. Inversion des Rohrzuckers ohne O-Zutritt erfolgen; letzterer ist daher zur B. von Enzymen, wie Diastase und Invertase, bei den Pflanzen wahrscheinlich nicht notwendig. — 10. In verd. Salpeterlsg. scheinen die Erbsen den Salpeter teilweise zu reduzieren; die Prodd. der Zers. veranlassen nach einigen Tagen den Tod der Samen. — 11. Die B. von CO_2 ist zuerst schwach, erreicht nach 3—4 Tagen ein Maximum, verharrt dabei 1—2 Wochen u. sinkt dann allmählich bis zum gänzlichen Aufhören. — 12. Bei höherer Temperatur ist die Atmung weit energischer, doch von entsprechend kürzerer Dauer; die Menge von A. u. CO_2 ist von der Temperatur unabhängig. — 13. Die Befähigung der Samenarten zur intramolekularen Atmung ist verschieden, scheint bei den Leguminosen am höchsten, bei den Cerealien schwächer, bei den Ölsamen am niedrigsten zu sein. — 14. In Rücksicht auf die stark verbreitete B. von A. bei den Pflanzen ist diese Atmung mit der alkoh. Gärung wahrscheinlich in allen Fällen identisch, bei denen Glykosen oder zu diesen hydrolysierbare Kohlehydrate das Atmungsmaterial liefern. — 15 Vollzieht sie sich auf Kosten anderer organischer Verbb., so ist sie, soweit bekannt, äuſserst schwach, u. es bleibt unentschieden, ob sie dann auf der alkoh. Gärung beruht. — 16. Sie bildet wahrscheinlich das erste Stadium der normalen Atmung da, wo sie sich auf Kosten hydrolysierbarer Kohlehydrate vollzieht. — 17. Liefern andere Verbb. das Atmungsmaterial, so beruht diese Atmung auf einer mehr unmittelbaren Oxydationswirkung des Sauerstoffs; die alkoh. Gärung hat dabei nichts zu thun, u. wahrscheinlich besteht dann auch kein direkter genetischer Zusammenhang zwischen intramolekularer und n. Atmung. —

18. Das Verhältnis der Intensitäten der beiden Atmungsarten zu einander hängt zunächst davon ab, ob hydrolysierbare Kohlehydrate oder andere organische Verbb. das Atmungsmaterial liefern, in zweiter Linie auch davon, welche Prodd. aus der Oxydation des beim ersten Atmungsstadium gebildeten A. entstehen. — 19. Man darf danach annehmen, daſs die chemischen Prozesse bei der Atmung der Pflanzen nicht immer auf ein gemeinsames Schema zurückzuführen sind. (Anz. d. Akad. d. Wiss. in Krakau **1901**. 227—76. 30/7.) MACH.

Adolf Jolles und **Josef K. Friedjung**, *Zur Kenntnis des Eisengehaltes der Frauenmilch und seine Bedeutung für den Säugling.* Vff. haben den Fe-Gehalt der Milch von dreiſsig stillenden Frauen untersucht, indem sie in der mit saurem Kaliumsulfat aufgeschlossenen Milchasche das Fe mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lsg. titrierten. Sie fanden den Fe-Gehalt der Frauenmilch im Durchschnitt zu 5,09 mg pro Liter (3,52—7,21 mg). Schlechte Lebensverhältnisse, Alter und chronische Krankheiten der Stillenden bedingen anscheinend eine Verminderung des Milcheisens. Auch bei gesunden stillenden Frauen, deren Kinder bedeutendere Ernährungsstörungen zeigten, fanden Vff. Fe-arme Milch. Sie glauben deshalb, daſs der Fe-Gehalt der Milch trotz seiner Geringfügigkeit für die Ernährung des Säuglings von Belang ist, obzwar nach BUNGE die Neugeborenen einen Fe-Vorrat ins Leben mitbringen, der zum Aufbau der Fe-haltigen Körperbestandteile verwendet wird. — Die verschiedenen zur künstlichen Ernährung angewandten „Kindermilchsorten“ enthalten erheblich weniger Fe als Frauenmilch und dürften daher nebst anderen auch den Fehler haben, dem Säuglingsorganismus zu wenig Fe zuzuführen. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **46**. 247—60. 26/7. Wien.) BURIAN.

H. Mouton, *Über die intracellularen Diastasen der Amiben.* Vf. hat aus einer in der Gartenerde häufig vorkommenden Amibenart eine Diastase isoliert, welche beim lebenden Tier zur intracellularen Aufsaugung der Bakterien dienen soll. Eine von Mikroben freie Amibenkultur konnte nicht erhalten werden, wohl aber eine solche, welche nur eine Mikrobenspezies enthielt, die der Diastase zur Beute fällt. Es genügt, daſs diese Mikrobe nicht im stande ist, wie z. B. der Bacillus coli, eine Diastase zu erzeugen. Die in üblicher Weise aus dieser Kultur gewonnene Diastase verflüssigt Gelatine und löst eine Reihe, sei es durch längere Einw. von Chlf., — wenn sie nicht der Autodigestion verfallen —, sei es durch Hitze getöteter Mikroben, z. B. Bacillus coli, Typhusbacillus, Vibrio Metchnicovi, Staphylococcus aureus. Auf eine Emulsion von durch Hitze koaguliertem Eiweiſs wirkt die Diastase gleichfalls, wenn auch nicht sehr energisch; eine Wirkung auf Fibrin, welches zuvor auf 58° erhitzt worden war, lieſs nicht sicher nachweisen. Diese Amibendiastase ist in saurem Medium unwirksam, in alkal. Medium, dessen Alkalinität bis nahe zum Farbenumschlag des Phenolphtaleïns gehen kann, dagegen sehr aktiv; bei stärkerer Alkalinität ist sie wieder unwirksam. Sie nähert sich also den in alkal. Fl. wirksamen proteolytischen Fermenten, z. B. dem Trypsin. Dreiviertelstündiges Erhitzen auf 54° setzt die Wirksamkeit der Diastase um $^9/_{10}$ herab, gleich langes Erhitzen auf 58° hebt sie fast völlig auf, und ein Erhitzen auf 60° tötet die Diastase ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 244—46. [22/7.*].) DÜSTERBEHN.

Wilhelm Karo, *Das Verhalten des Harns nach Gebrauch von Sandelöl.* Trotz der nahen pharmakologischen Beziehungen zwischen dem Ol. Santali u. dem Copaivabalsam giebt der Harn nach dem Gebrauche des ersteren auf Zusatz von SS. nicht jene charakteristische Farbrk., welche der Copaivaharn aufweist. Hingegen scheidet der Harn in beiden Fällen beim Zusatz von konz. HCl Harzsäuren ab; nur verschwindet diese Erscheinung beim Sandelölharn schon nach 12—15 Stunden, während sie beim Copaivaharn mehrere Tage lang anhält. Die Ausscheidung des Sandelöls

erfolgt also rascher als jene des Copaivaöls. — Charakteristisch für den Sandelölharn ist dessen starkes Reduktionsvermögen besonders gegenüber NYLANDER's Reagens. Diese Eigentümlichkeit beruht auf der Ggw. einer oder mehrerer gepaarter Glucuronsäuren; die reduzierende Substanz läfst sich nämlich durch Bleiessig fällen, und die durch Zers. des Bleiessig-Nd. mit H_2S erhaltene Fl. zeigt Phloroglucinrk. und Linksdrehung, welche nach dem Erhitzen mit verd. H_2SO_4 in Rechtsdrehung übergeht. Die p-Bromphenylhydrazinverb. der Glucuronsäure konnte nicht erhalten werden. Nach der Aufnahme von Ol. cubebarum zeigt der Harn ähnliche Eigenschaften, wie nach jener von Sandelöl. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **46**. 242—46. 26/7. Bern. Inst. f. mediz. Chem. und Pharmakol.) BURIAN.

Karl Walko, *Über Reduktion und Wirkungen aromatischer Nitrokörper.* I. Reduktionsmöglichkeit aromatischer Nitrokörper im tierischen Organismus. RYMSZA (Dissertation, Dorpat **1889**) und KARPLUS (Z. klin. Med. **22**. 210) haben gezeigt, dafs *Pikrinsäure* im Organismus teilweise zu Pikraminsäure reduziert wird. Vf. findet nun, dafs Hunden und Kaninchen injizierte Pikrinsäure zwar weitaus zum gröfsten Teil als solche im Harn wieder erscheint, dafs aber daneben noch drei Derivate der ersteren auftreten: 1. in minimalen Mengen ein Aminokörper, der sich im äth. Auszuge des Harnes durch Diazotieren und Darst. des Azofarbstoffes mit β-Naphtol nachweisen läfst, und der höchstwahrscheinlich Pikraminsäure ist; 2. ein Phenolkörper, welcher gleichfalls im äth. Auszuge des Harnes zugegen ist und mit Eisenchlorid braunschwarze Färbung giebt; 3. als quantitativ überwiegendstes Umwandlungsprod. ein roter Farbstoff, welcher nicht in Ä. übergeht. Ebendieselben drei Umwandlungsprodd. entstehen auch, wenn man Pikrinsäure mit Harn (besonders Hundeharn) bis zum Eintritte der ammoniakal. Harngärung stehen läfst, oder aber mit faulendem Eiweifs oder dem alkoh. Extrakte von Hunde- und Kaninchenleber versetzt. Die B. der oben genannten Umwandlungsprodd. im Tierkörper braucht also nicht eine Folge vitaler Thätigkeit zu sein. — Im Gegensatz zur Pikrinsäure passieren Orthonitrophenol, Dinitrophenol, Nitrobenzoë- und Nitrosalicylsäure, Nitrobenzaldehyd, Nitroacetanilid, Trinitronaphtol, Nitrourethan, Dinitrooxychinolin den Körper, ohne auch nur zum kleinsten Teil eine Veränderung zu erleiden.

II. Physiologische Wirkungen einiger aromatischer Nitro- u. Aminoderivate. In diesem Abschnitte bespricht Vf. die physiologische Wirkung der Pikrinsäure, der Pikraminsäure, des Orthonitrophenols, des 1,2,4-Dinitrophenols, der Nitrosalicylsäure, der Nitrobenzoësäure, des Nitrobenzaldehyds u. des Nitrourethans.

III. Änderung der physiologischen Wirkung der Alkaloide durch Nitrierung. In dem Strychninvergiftungsbilde ist versteckt eine curareartige, den peripheren Nervenapparat lähmende Wirkung enthalten, die unter gewissen Umständen stärker hervortreten kann. Bei den Nitroderivaten des Strychnins, dem Dinitro- und dem Kakostrychnin, macht sich nun gerade diese lähmende, curareartige Wirkung geltend. Auch die Nitrokörper aus Brucin, das Dinitrobrucin und das Kakothelin, entfalten eine solche Curarewirkung. — Aus dem Thebaïn wurde durch Lösen desselben in HNO_3, Erwärmen auf 60° und Abkühlen ein Nitrierungsprod. als lichtgelber Nd. erhalten. Dies Nitroprod. zeigt andere physiologische Wirkungen als das Thebaïn, welches bekanntlich strychninähnlich wirkt. — Nitroatropin und Nitrosanguinarin verursachen beim Frosche keine Erscheinungen. — Die Nitrokörper besitzen also keine der Nitrogruppe entsprechende gemeinsame Wirkungsweise. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **46**. 181—96. 26/7. Prag. Pharmakolog. Inst. d. deutschen Univ.) BURIAN.

Herm. Hildebrandt, *Über Synthesen im Tierkörper. (3. Mitteilung.) Weiteres über Citral, über seine Oxydationsprodukte im Organismus und über einige cyklische*

Isomere. In seiner 2. Mitteilung (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **45**. 111; C. **1901**. I. 53) hat Vf. gezeigt, daſs Citral im Kaninchenkörper zu einer krystallinischen zweibasischen S., $C_{10}H_{14}O_4$, vom F. 187° oxydiert wird, die durch basisches Bleiacetat aus dem Harn gefällt werden konnte. Bei der Zers. dieses Blei-Nd. mit H_2S resultiert ein Filtrat, aus welchem beim Abkühlen die obige S. auskrystallisiert. Die Mutterlauge der Krystalle scheidet nun beim weiteren Eindunsten ein Öl ab, das in Ä. l. ist und Kupferoxyd nicht reduziert, also nicht die Glucuronsäureverb. des Citrals ist. Dies Öl ist aber auch nicht die zwischen dem Aldehyd Citral und der zweibasischen S. in der Mitte stehende einbasische Geraniumsäure, $C_{10}H_{16}O_2$; denn während letztere beim Digerieren mit 65—70%iger H_2SO_4 in die isomere α-Cyklogeraniumsäure vom F. 106° übergeht, liefert das Öl hierbei eine *zweibasische Säure* $C_{10}H_{14}O_4$ vom F. 96°. Schneeweiſse Krystalldrusen, ll. in Ä. u. h. Lg., wl. in k. Lg. Es handelt sich also hier um eine Isomere der in der 2. Mitteilung beschriebenen krystallinischen zweibasischen S. Während aber die letzteren 4 Atome Br addiert (2 Äthylenbindungen), nimmt die neue Substanz bloſs 2 Atome Br auf 1 Äthylenbindung); offenbar liegt somit ein cyklischer Körper vor. Wahrscheinlich stellt die ursprüngliche ölartige S. eine amorphe kettenförmige Isomere der krystallinischen S. dar, welche beim Erwärmen mit H_2SO_4 in eine krystallisierte cyklische Isomere übergeht. Das Citral wird demnach im Tierkörper zu zwei isomeren zweibasischen SS. $C_{10}H_{14}O_4$ oxydiert, einer krystallinischen und einer amorphen. Da diese Stoffe auch als Oxydationsprodd. der einbasischen Geraniumsäure aufgefaſst werden können, so war zu erwarten, daſs sie auch nach Verfütterung der letzteren im Kaninchenkörper entstehen. Diese Erwartung bestätigte sich vollauf, und es ist deshalb anzunehmen, daſs das Citral, soweit es nicht mit Glucuronsäure gepaart wieder ausgeschieden wird, im Organismus zunächst in die einbasische Geraniumsäure und erst hierauf in die beiden isomeren zweibasischen SS. übergeht.

Verss., die in der 2. Mitteilung beschriebene krystallinische zweibasische S. durch Kochen des dieselbe enthaltenden Harnes mit 1%iger H_2SO_4 oder durch gelindes Erwärmen der S. selbst mit H_2SO_4 in ihre cyklische Isomere überzuführen — ähnlich, wie dies bei der amorphen S. mittels der 65—70%ig. H_2SO_4 ausgeführt wurde —, verliefen resultatlos. Auch nach der Verfütterung der mit der Geraniumsäure isomeren cyklischen Verbb., der α- und β-Cyklogeraniumsäure, wurde eine cyklische Isomere der krystallinischen S. nicht erhalten; die cyklischen Geraniumsäuren werden im Tierkörper vielmehr bis auf Spuren unveränderter Substanz vollständig verbrannt. Diese leichte Oxydierbarkeit ist auch der Grund, weshalb die cyklischen Verbb., Cyklocitral, α- und β-Cyklogeraniumsäure, viel weniger giftig sind, als die entsprechenden kettenförmigen Verbb. (vgl. S. 316.)

Die Mutterlauge der krystallinischen zweibasischen S. enthält, nachdem sie von der isomeren ölartigen S. befreit worden ist, noch die Glucuronsäureverb. des Citrals (vgl. C. **1901**. I. 53). Wird diese Fl. mit verd. H_2SO_4 gekocht und dann mit Wasserdampf destilliert, so scheidet sich in der Vorlage ein hellgelbes Öl ab. Dies Öl ist kein unverändertes Citral; denn nach seiner erneuten Verfütterung tritt im Harne nicht die krystallinische zweibasische S. $C_{10}H_{14}O_4$ auf. Jenes Öl ist aber auch nicht p-Cymol, in welches das Citral bei der Einw. von verd. Mineralsäuren leicht übergeht; denn nach seiner Verfütterung findet sich auch keine Cuminsäure im Harn (vgl. C. **1901**. I. 53). Vielmehr enthielt der Harn hiernach eine *einbasische Säure*, $C_{10}H_{12}O_2$, vom F. 110°. Lange dünne Nadeln aus A.; ll. in Ä., nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Um ein Derivat des Cyklocitrals, in welches das Citral bei der Spaltung seiner Glucuronsäureverb. übergegangen sein konnte, handelt es sich hier nicht; denn nach Verfütterung von Cyklocitral tritt die obige S. nicht im Harn auf. Vielmehr dürfte das Spaltungsprod. der Glucuronsäureverb. des Citrals, da die obige einbasische S. der Cuminsäure isomer ist, wahrscheinlich zu dem p-Cymol in naher

Beziehung stehen. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **46**. 261—73. 26/7. Berlin. Chem. Abteil. des physiol. Inst.) Burian.

Rudolph Winternitz, *Über die entzündungswidrige Wirkung ätherischer Öle.* Die äth. Öle wirken bekanntlich bei entzündlichen Erkrankungen des Respirations- und des Urogenitaltraktes mäfsigend auf die Exsudation ein. Diese Eigentümlichkeit konnte Vf. messend verfolgen, indem er Kaninchen, von denen ein Teil mit äth. Ölen (Ol. Santali, Ol. cubebarum, Ol. terebinthinae, Terpinhydrat) vorbehandelt worden war, entzündungserregende Stoffe in die Pleurahöhle injizierte und dann Menge und Beschaffenheit der Exsudate untersuchte. Die Menge des Exsudats war bei den vorbehandelten Tieren stets geringer als bei den Kontrolltieren, und zwar ohne Erhöhung der Konzentration desselben. Die Herabsetzung der Exsudatmenge wird zum Teil durch eine Verminderung des Exsudationsvorganges, zum anderen Teil durch eine Steigerung des Aufsaugungsprozesses bewirkt. Diese Steigerung ist wahrscheinlich durch eine Beschleunigung der Lymph- u. Blutzirkulation verursacht; die diuretische Wirkung der äth. Öle, welche Vf. in seinen Verss. bestätigt fand, kommt hierbei weniger in Betracht. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **46**. 163—80. 26/7. Prag. Pharmakol. Inst. d. deutschen Univ.) Burian.

A. Heffter, *Das Verhalten der Kakodylsäure im Organismus.* (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **46**. 230—41. — C. **1901**. I. 1109.) Burian.

J. Theodore Cash und **Wyndham R. Dunstan**, *Die Pharmakologie des Pseudakonitins und Japakonitins verglichen mit der des Akonitins.* Die Vff. geben zunächst einen Überblick über frühere Unterss., welche sie und andere über physiologische Wirkungen und chemische Eigenschaften des Akonitins, Pseudakonitins und Japakonitins angestellt haben, und beschreiben sodann vergleichende Verss. über die physiologischen Wirkungen dieser drei Alkaloide. Die Verss. haben ergeben, dafs die Art der Einw. auf den Organismus bei allen drei Alkaloiden dieselbe ist trotz ihrer konstitutionellen Verschiedenheiten, und dafs nur quantitative Unterschiede vorhanden sind. (Proc. Royal Soc. London **68**. 378—84. 30/7. [20/6.*]; Chem. News **84**. 27—29. 19/7. Imperial Institute.) Hesse.

J. Theodore Cash und **Wyndham R. Dunstan**, *Die Pharmakologie des Pyrakonitins und Methylbenzakonins in Beziehung zu ihrer chemischen Konstitution.* In einer früheren Abhandlung (Phil. Trans. **190**. 239) haben die Vff. auf die grofsen Unterschiede in der physiologischen Wirkung des Akonitins und des Benzakonins hingewiesen, welch letzteres von ersterem nur dadurch sich unterscheidet, dafs die Acetylgruppe des Akonitins durch H ersetzt ist. Um die Abhängigkeit der physiologischen Wirkung von der Acetylgruppe genauer zu prüfen, haben Vff. zwei weitere Derivate des Akonitins, das Pyrakonitin und Methylbenzakonin untersucht. Auch diese beiden Alkaloide besitzen nicht mehr die charakteristischen toxischen Eigenschaften des Akonitins, immerhin wirkt Methylbenzakonin stärker als Benzakonin, was der Anwesenheit der Methylgruppe zuzuschreiben ist. Die Acetylgruppe mufs demnach eine besonders hervorragende Stellung im Molekül des Akonitins einnehmen. (Proc. Royal Soc. London **68**. 384—89. 30/7. [20/6.*] Imperial Institute.) Hesse.

Analytische Chemie.

Berthelot, *Praktische Methode der Gasanalyse durch Elektrizität.* Die vom Vf bei seinen Vorlesungen benutzte Methode besteht darin, in einer mit dem betreffenden Gas gefüllten Röhre Induktionsfunken (von höchstens 10 bis 12 mm Länge) über-

springen zu lassen. Es wird vom Vf. mitgeteilt, wie sich die einzelnen Gase der Einw. der Induktionsfunken gegenüber verhalten, und durch welche geeignetsten — nicht neuen — Verff. es gelingt, sie qualitativ und in manchen Fällen auch quantitativ zu bestimmen. Die Abhandlung zerfällt in 6 Hauptgruppen — freie Elemente, Elemente in Verb. mit O, Elemente in Verb. mit H, Schwefelverbb., Chlorverbb. u. Analoga, Stickstoffverbb. — mit zusammen 45 Nummern. Wegen der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Ann. Chim. Phys. [7] **23**. 433—47. August.)
DÜSTERBEHN.

Berthelot, *Praktische Methoden einer raschen Gasanalyse durch Spektroskopie.* Methode und App. sind bereits früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 525—28; C. **97**. I. 940) beschrieben worden. Ebendaselbst findet sich auch eine Abbildung des App. In der vorliegenden Abhandlung sind aufserdem die Spektren (unter n. Druck) von 41 Gasen — H, O, N, Argon, Helium, Luft, NO, NO_2 (nitrose Dämpfe), N_2O, NH_3, Cl, HCl, Br, HBr, J, HJ, H_2S, SO_2, H_2Se, H_3P, H_3As, H_4Si, SF_6, SOF_2, PF_3, SiF_4, BCl_3, BF_3, C_2H_2, C_2H_4, CH_4, CO_2, CO, $COCl_2$, COS, $CH_3·O·CH_3$, CH_3Cl, C_2N_2, HCN (gemischt mit H), CH_3NH_2, CNCl — einzeln angegeben und die beobachteten Linien, nach der Wellenlänge geordnet, in einer Liste zusammengestellt worden. (Ann. Chim. Phys. [7] **23**. 447—82. August.)
DÜSTERBEHN.

E. Saville Peck, *Die Gegenwart von Arsenik im Ferrum reductum und seine annähernde Bestimmung.* Der Arsengehalt des Ferrum reductum läfst sich kolorimetrisch annähernd dadurch bestimmen, dafs man die Färbung der Zinnchlorürrk. des D. A. B. IV. mit derjenigen vergleicht, die mit As_2O_3- oder Na_2HAsO_4-Lsgg. bekannten Gehalts erhalten werden. Vf. schlägt vor, die Grenze des erlaubten As-Gehalts von Ferrum reductum wie folgt festzusetzen. 0,2 g Ferrum reductum u. 0,2 g $KClO_3$ werden in einem Reagensrohr mit 2 ccm HCl übergossen, nach beendigter Einw. wird das Cl durch Erwärmen verjagt, die Fl. mit HCl wieder auf 2 ccm aufgefüllt, filtriert und 1 ccm = 0,1 g Substanz mit 3 ccm Zinnchlorürlsg. (Präparat des D. A. B. IV.) versetzt. Es darf im Laufe einer Stunde keine hellbraune Färbung (entsprechend etwa 0,1 % As) auftreten. (Pharm. Journ. **1901**. 130—31. 3/8.)
DÜSTERBEHN.

G. Carnielli, *Über die Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Borsäure.* Wie schon andere Forscher dargethan, ist die Methode von BERZELIUS (Pogg. Ann. **2**. 113) u. STROMEYER (Ann. der Chem. u. Pharm. **100**. 82) — Fällung des Bors als Fluorborkalium — besonders bei Bornatriumverbb., völlig unzuverlässig. Das Verf. von ROSENBLADT (Z. anal. Ch. **26**. 18) und GOOCH (C. **87**. 1183), das sich auf die leichte Flüchtigkeit der Borsäureester gründet, giebt bei vorsichtiger Ausführung nach den Angaben von MOISSAN (C. **93**. II. 152) befriedigende Resultate. Die von E. SMITH (Chem. News **46**. 286) angegebene Methode wird zweckmäfsig in folgender modifizierter Weise ausgeführt, die zuverlässige Werte liefert: Zu 10 ccm einer Boraxlsg. (etwa 4%ig) fügt man 20 ccm $MnSO_4$-Lsg. (etwa 6‰ig) u. 30 ccm absoluten A., läfst das Ganze nach dem Durchmischen eine halbe Stunde im bedeckten Becherglase stehen, saugt ab, wäscht den Nd. mit kons. A., bis alles $MnSO_4$ entfernt ist, verdampft die vereinigten Filtrate zur Trockne, nimmt mit W. auf, fügt $ZnSO_4$-Lsg. hinzu, säuert etwas an, erhitzt zum Kochen, giebt einen starken Überschufs einer titrierten $KMnO_4$-Lsg., von der 20 ccm 10 ccm der $MnSO_4$-Lsg. entsprechen, hinzu, füllt mit destilliertem W. zur Marke auf, schüttelt durch und bestimmt in einem aliquoten Teil das überschüssige $KMnO_4$ mittels $^1/_{10}$ n.-Oxalsäure. — Die volumetrische Methode von THOMSEN (C. **93**. II. 287) ist als schnell und genau zu empfehlen. — Bei Ggw. gröfserer Mengen Borsäure liefert schliefslich auch die spektroskopische Methode von FÖHR (Z. anal. Ch. **26**. 79) gute Resultate, wie Vf.

ausführlich an zwei Beispielen darthut. (Gaz. chim. ital. **31**. I. 544—53. 27/7. [Jan.] Padua. Chem.-pharmazeut. u. toxikolog. Univ.-Inst.) Roth.

Theodore W. Richards, Charles F. Mc. Caffrey u. Harold Bisbee, *Die Okklusion von Magnesiumoxalat durch Calciumoxalat u. die Löslichkeit von Calciumoxalat.* Den Ausgangspunkt der Unters. bildet die Absicht, den Zusammenhang zwischen der mit Calciumoxalat ausfallenden Menge Magnesiumoxalat und der Konzentration des undissociierten Magnesiumoxalats in der Lsg. zu ermitteln. Aus den Verss. leiten die Vff. das Ergebnis ab, daſs die Umstände, die eine Vergröſserung der Konzentration des undissociierten Magnesiumoxalats bedingen, auch die Menge des mit ausfallenden Magnesiumoxalats und damit die Fehler bei der Trennung dieser beiden Ionen nach der Oxalatmethode vergröſsern. Dies bedeutet eine Bestätigung der schon früher (Z. anorg. Chem. **23**. 383; C. **1901**. I. 1243) von Richards ausgesprochenen Annahme, daſs die Okklusion eines Stoffes auf der Verteilung des undissociierten Anteils zwischen den beiden Phasen beruht. Das Verteilungsgleichgewicht stellt sich ziemlich langsam ein, deshalb wird der Fehler bei längerer Berührung der beiden Phasen gröſser. — Die Löslichkeit die Calciumoxalats in W. ist nicht unerheblich (1 l W. l. bei 95°, 50° u. 25°, resp. 14, 10 u. 6,8 mg) und bedingt Verluste, die jedoch durch Auswaschen mit einer Lsg. von Ammoniumoxalat vermindert werden können.

Als Ergebnis der Verss. ergeben sich folgende Regeln: Die Konzentration des Magnesiums soll etwa einer $^1/_{50}$ n. Lsg. entsprechen. Zu der entsprechend verd. Lsg. wird die zehnfach äquivalente Menge NH_4Cl und eine zur Fällung des Calciums hinreichende Menge Oxalsäure gegeben. Die mit der drei- bis vierfach äquivalenten Menge HCl und durch etwas Methylorange versetzte kochende Lsg. wird unter Umrühren langsam mit verd. Ammoniak neutralisiert, so daſs diese letztere Operation etwa $^1/_2$ Stunde Zeit in Anspruch nimmt. Schlieſslich wird ein groſser Überschuſs von Ammonoxalat zur Lsg. gegeben und die Lsg. 4 Stunden stehen gelassen. Calciumoxalat wird mit W. ausgewaschen, welches Ammonoxalat enthält. Die Fehlbeträge für Calcium und Magnesium sind etwa 0,1—0,2 ‰. (Z. anorg. Ch. **28**. 71 bis 89. 31/7. [Okt. 97. bis Febr. 1901.] Cambridge.) Böttger.

A. Nessler, *Nachweis des Cumarins und Theïns.* Das vom Vf. früher mitgeteilte einfache Verf. zum Nachweis von Theïn (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **4**. 289; C. **1901**. I. 1066) ist auch zum Nachweis von Cumarin in Pflanzenorganen anwendbar. Beide Substanzen sublimieren ohne Zers. sehr leicht und sind mikrochemisch genau zu identifizieren. Vf. schildert die Erscheinungen u. die durch Abbildungen verdeutlichten Krystallbilder, welche bei der Prüfung von Dipteryx odorata Willd. (Samen Tonkabohnen), Ageratum mexicanum Vilm., Ruta graveolens L., Asperula odorata L., Hierochloa australis R. et S., Hierochloa odorata Wahlb., Anthoxanthum odoratum L., Prunus Mahaleb L., chinesischem Thee des Handels, Maté, Kaffeebohnen (roh u. gebrannt), Kaffeeblatt, Kolanuſs, Kolapräparaten, Pasta Guarana u. Kakao auftreten.

Mit Hilfe dieses Sublimationsverf. läſst sich, wie Vf. an Vanillefrüchten darlegt, auch *Vanillin* leicht nachweisen. Es bildet sich dabei ein deutlicher, aus kleinen Tröpfchen bestehender Beschlag, an dessen Rande sich beim Stehen Aggregate von mehr oder minder deutlichen Prismen zeigen, und der nach Geruch und Rkk. Vanillin ist. (Ber. Dtsch. bot. Ges. **19**. 350—61. 30/7. [4/6.] Prag. Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ.) Mach.

Rudolf Kunz, *Über Vorkommen und Bestimmung der Milchsäure im Weine.* Bei der Gesamtsäurebestimmung in Wein durch Titration berechnet man den Laugenverbrauch auf Weinsäure; von den sauren Salzen und SS. des Weines selbst werden gewöhnlich nur Weinstein, Weinsäure und die flüchtigen SS. ermittelt. Bestimmt

man nun noch die Bersteinsäure, u. rechnet man die gefundenen freien SS. und den Weinstein auf Weinsäure um, so zeigt es sich stets, dafs noch andere SS. in bedeutender Menge vorhanden sein müssen. Nach den bisherigen Anschauungen soll der weitaus gröfste Teil dieses Säurerestes Äpfelsäure sein, obwohl für die Bestimmung der Äpfelsäure bisher kein verläfsliches, auch nicht ein entfernt richtiges Verf. bekannt ist.

Mit Hilfe eines neuen, vorläufig nur qualitativ angewendeten, später zu veröffentlichenden Verf. überzeugte sich Vf., dafs Äpfelsäure in den bisher untersuchten Weinen nur in ganz geringen Mengen vorhanden ist. Vf. fand nun, dafs *inaktive Gärungsmilchsäure* als normaler Bestandteil in jedem Weine vorkommt, u. zwar in Mengen, die oft weit über diejenigen sämtlicher anderen SS. hinausgehen. Die bisherige Annahme, dafs sich gröfsere Mengen von Milchsäure nur in verdorbenen, milchsäurestichigen, bezw. zickigen Weinen vorfinde, ist unrichtig.

Das Verf. zur Milchsäurebestimmung von R. PALM (Z. anal. Ch. **22**. 223; **26**. 33) ist nach der von E. MACH und PORTELE (Landw. Vers.-Stat. **37**. 305) ausgeführten Nachprüfung unbrauchbar, aber auch das Verf. von MACH und PORTELE ist mit Fehlerquellen behaftet.

I. Ausführung der quantitativen Milchsäurebestimmung. 200 ccm Wein werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade mit gepulvertem $Ba(OH)_2$ bis zur alkal. Rk. versetzt und ungefähr bis auf $^2/_3$ des ursprünglichen Volums eingedampft. Nach dem Erkalten wird die Fl. samt Nd. in einen Mefskolben gebracht, wieder auf 200 ccm aufgefüllt u. nach kräftigem Durchmischen abfiltriert. Von dem Filtrat dampft man 150 ccm auf dem Wasserbade bis zur dünnen Sirupskonsistenz ein. Um das Abdampfen der Fl. zu erleichtern, empfiehlt es sich, das darin enthaltene überschüss. $Ba(OH)_2$ durch Einleiten von CO_2 in $BaCO_3$ überzuführen. Dem Abdampfrückstand wird nach dem Erkalten verd. H_2SO_4 im Überschufs zugefügt u. darauf das ganze Gemisch samt Nd. quantitativ in den SCHACHERL'schen Extraktionsapp. (Bezugsquelle: PAUL HAACK, Wien IX 3) gebracht. Als Extraktionsmittel dient Ä.; nach 18 Stdn. ist die Extraktion beendet. In das Kölbchen mit dem Ä.-Extrakt bringt man dann 30 ccm W. und verdampft den Ä. unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbade. Die wss. Lsg. wird sodann mit Wasserdämpfen behandelt u. die Dest. im Wasserdampfstrom so lange fortgesetzt, bis alle flüchtigen SS. übergegangen sind, was in der Regel bei einer Destillatmenge von 600—800 ccm erreicht ist. Hierauf wird der Destillationsrückstand in eine Porzellanschale gespült und nach Zusatz eines Tropfens Phenolphtaleïn mit etwas überschüssigem $Ba(OH)_2$-Pulver versetzt.

Falls nach 15 Minuten währendem Erwärmen die alkal. Rk. bestehen bleibt, leitet man CO_2 ein u. engt dann die Fl. durch weiteres Abdampfen auf dem Wasserbade bis auf 10 ccm ein. Mit weiteren 40 ccm bringt man den Eindampfrückstand samt Nd. in einen 150 ccm-Mefskolben u. füllt darauf unter leichtem Umschwenken mit 95-vol.$^0/_0$ig. A. bis zur Marke auf. Nach kräftigem Durchschütteln der Fl. kann sogleich abfiltriert werden. Vom Filtrat werden 100 ccm in einer Porzellanschale bis zur Entfernung des A. auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand wird in ein Becherglas gebracht, mit HCl schwach angesäuert und in der Hitze mit Na_2SO_4 gefällt. Da sich in der zur Fällung vorbereiteten Fl. nur milchsaures Ba vorfindet, so läfst sich aus dem $BaSO_4$ ohne weiteres die Milchsäure berechnen. Die gefundene Menge entspricht 100 ccm Wein.

II. Besprechung und Prüfung des Verfahrens. Das Verf. beruht im wesentlichen auf der Extrahierbarkeit der Milchsäure aus wss. Lsg. durch Ä., auf ihrer Nichtflüchtigkeit mit Wasserdämpfen u. auf der Löslichkeit ihres Ba-Salzes in A. von bestimmter Stärke. Die Extraktion der Milchsäure ist niemals ganz vollständig; binnen 18 Stdn. ist aber die Hauptmenge ausgezogen, darüber hinaus erzielt

man nur noch sehr geringe Zunahmen. — Die im Handel befindlichen Milchsäuren enthalten neben Hydrat stets Anhydrid.

Die Wasserdampfdest. ist vorsichtig so zu leiten, dafs das Volum der Fl. im Destillationskolben nicht unter 50 ccm sinkt, und mufs so lange fortgesetzt werden, bis 200 ccm Destillat nicht mehr als 0,1 ccm $^1/_2$ n.-Lauge verbrauchen. Ein Teil des Anhydrids, welches sich bei der Ätherextraktion aus der Milchsäure gebildet hat, bleibt bestehen u. wird erst bei der $Ba(OH)_2$-Behandlung in Ba-Laktat übergeführt. Letzteres ist in einer Mischung von 1 Tl. W. u. 2 Tln. 95-vol.$^0/_0$ig. A. ll., während die Ba-Salze von anderen hier in Betracht kommenden SS. darin völlig unl. sind. Gröfsere Mengen der analytisch isolierten Milchsäuren wurden in Zn-Laktat übergeführt. Die Analyse zeigte, dafs wirklich Milchsäure in genügend analysenreinem Zustande vorlag.

III. Das Verfahren von E. Mach u. K. Portele. Das umständliche Verf. nimmt auf etwa vorhandenes Milchsäureanhydrid keine Rücksicht und ermöglicht keine quantitative Trennung der Milchsäure von Weinsäure, Äpfelsäure etc.

IV. Ergebnisse der Milchsäurebestimmung im Wein. 23 Weine, von denen 21 aus wohlverbürgter Quelle stammten, zum Teil sehr edlen Jahrgängen angehörten u. zuverlässig eine sachgemäfse Kellerbehandlung erfahren hatten, ergaben 0,3338; 0,2251; 0,1773; 0,3158; 0,2114; 0,2677; 0,2931; 0,3372; 0,2841; 0,4004; 0,3287; 0,3447; 0,3524; 0,6444 (Landwein); 0,7340 (Landwein); 0,3210; 0,3136; 0,3221; 0,3766; 0,3297; 0,1185; 0,1684; 0,4360 g Milchsäure in 100 ccm. Der nach einem neuen Verf. ermittelte Gehalt an Bernsteinsäure schwankte zwischen 0,059—0,1253 g in 100 ccm, die freie Weinsäure zwischen 0 und 0,105 g, der Weinstein von 0,127—0,3308 g, die flüchtigen SS. von 0,026—0,108 g in 100 ccm. In fast allen Fällen ergiebt sich ein kleiner Rest für unbestimmt gebliebene SS., in den sich Äpfelsäure, Gerbsäure, saure Phosphate etc. teilen. Fast in allen Fällen steht der Gehalt der Äpfelsäure dem an Milchsäure erheblich nach. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **4**. 673—83. 1/8. Wien. K. k. allgem. Unters.-Anst. f. Lebensmittel.) Hefelmann.

H. **Joulie**, *Säuregehalt des Harns.* Die Berechnung der Resultate der Harnanalyse auf Prozente des fl. Harns oder auf die absolute Menge des 24stündigen Harns ist zu verwerfen, weil der Wassergehalt des Harns zu verschiedenen Zeiten in weiten Grenzen wechseln kann. Zuverlässige und diagnostisch brauchbare Werte liefert nur die Berechnung der Einzelbefunde auf die Harntrockensubstanz. Für die Zwecke der Praxis läfst sich aber die Bestimmung der Harntrockensubstanz umgehen. Man berechnet vielmehr die in 1 l ermittelte Menge freie Säure, Harnsäure, Harnstoff, P_2O_5 auf Prozente des Gewichts in Grammen, um welche die D. des Harns die D. des W. bei gleicher Temperatur überschreitet. Letzterer Differenzwert kommt zwar der Trockensubstanz des Harns keineswegs gleich, ist derselben aber proportional und stellt die Beziehung der Harntrockensubstanz zu D. des Harns dar. (Forts. folgt.) (Rev. gén. Chim. **4**. 421—32. 28/7.) Hefelmann.

Beschlüsse *der im Dienste der Zuckerindustrie thätigen österreichisch-ungarischen öffentlichen Chemiker.* (Festgestellt in der Versammlung zu Prag am 13/5. 1901.) Die Vereinbarungen betreffen die Polarisation, die Unters. des Rohzuckers, der Melasse, sowie des Osmosewassers, des Spodiums, die Unters. und Bewertung der Zuckerrübe, die Unters. der Melassefuttermittel und endlich geschäftliche Fragen. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. u. Landw. **30**. 664—76. 31/7.) Hefelmann.

F. **Strohmer**, *Protokoll über die Prüfung der für Österreich-Ungarn bestimmten Quarzplatten der internationalen Kommission für einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchung.* Die englischen Chemiker beschlossen am 9/9. 96. in London, dafs die Kontrolle der Saccharimeter mittels Quarzplatten zu geschehen habe, welche durch

eine zu ernennende internationale Kommission zu beglaubigen wären. Diesem Beschlusse ist die internationale Kommission für einheitliche Methoden der Zuckerunters. beigetreten. In Wien wurde 1898 beschlossen, die zuerst geprüften Platten in Messingfassung zu verwerfen und lose gefafste Platten zu verwenden, deren Werte sich über die ganze Skala der Saccharimeter erstrecken. Die Platten sollten von der Phys.-techn. Reichsanstalt in Charlottenburg auf ihre Dicke u. ihre sonstigen physikalischen Eigenschaften untersucht werden. Für jeden der an der internationalen Kommission beteiligten Staaten wurde je ein Satz dieser geprüften Platten bestimmt und dort an den von der internationalen Kommission bestimmten Stellen zur Prüfung von Saccharimetern deponiert. Die Nachprüfung von fünf Platten, die von Herzfeld bereits untersucht waren, ergab im Plattenwert nur Abweichungen von 0,01 bis 0,07 Saccharimetergraden gegenüber den Berliner Urprüfungen. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. u. Landw. **30.** 677—82. 31/7. Wien. Chem.-techn. Vers.-Stat. d. Centr.-Ver. f. Rübenzuck.-Ind. in d. österr.-ung. Monarchie.) Hefelmann.

A. Stift, *Vorschläge zu einer einheitlichen Ausführungsvorschrift der Krause'schen Rübenuntersuchungsmethode.* Auf Grund eingehender Erwägungen u. Unterss. bringt Vf. folgende einheitliche Ausführungsvorschrift in Vorschlag: 104,2 g (das vierfache Normalgewicht) des mittels einer bewährten Zerkleinerungsmaschine beliebiger Konstruktion erzeugten, schwartenfreien Rübenbreies, dessen Feinheit von musartigem Charakter bis zu derjenigen, die durch ein Handreibeisen von 5 mm Lochweite hergestellt wird, schwanken kann, wird in einem Digestionskolben mit Marke bei 402,8 Mohr'sche ccm gegeben, wobei die in der Tarierschale befindlichen Reste mittels h. W. von ca. 90° in den Kolben gespült werden. Derselbe wird hierauf zu $^3/_4$ mit h. W. aufgefüllt und sobald als möglich in ein auf 90° erhitztes Wasserbad eingesetzt. Es werden hierauf durch zeitweiliges Drehen u. Umschwenken des Digestionskolbens im Wasserbad die Luft- u. Schaumblasen, indem man dabei den Kolben aus dem Wasserbad hebt, durch möglichst wenig Ä. entfernt, der Kolben wieder in das Wasserbad eingesetzt, mit h. W. von nahe 90° bis ca. 1 ccm über die Marke aufgefüllt und 10 Minuten bei 90° ruhig stehen gelassen. Die etwa noch aufsteigenden und sich am Kolbenhals ansammelnden Luftblasen werden durch ein paar Tropfen Ä. leicht entfernt. Nach Beendigung des Vers., der insgesamt 30 Min. gewährt hat, wird der Kolben aus dem Wasserbad gehoben und der Kolbeninhalt bei eingesetztem Thermometer womöglich auf 17,5° abgekühlt. Bei nicht genauer Einhaltung letzterer Operationen sind die von Krause an den Spindeln angegebenen Korrekturen zu berücksichtigen. Nach dem Abkühlen wird der Kolbeninhalt genau bis zur Marke aufgefüllt, kräftig durchgeschüttelt und durch einen engmaschigen Drahttrichter filtriert. Die Spitze des Drahttrichters kann durch Baumwolle, Glaswolle etc. belegt werden, doch ist dies nicht unbedingt notwendig. Zur Vermeidung der beim Umschütteln auftretenden zahlreichen Schaumblasen, die zum Teil mit in das Filtrat gehen, empfiehlt es sich, dieses Filtrat noch vorsichtig über den im Drahttrichter befindlichen Rübenbrei aufzugiefsen. Die letzten Schaumblasen werden sodann durch Filtrierpapier entfernt, der Rübensaft in einen Senkcylinder gegossen und mit einer für diesen Zweck von Krause konstruierten Spindel gespindelt. Nach der Spindelung mifst man 100 Mohr'sche ccm dieses Saftes in einem mit Marken bei 100—110 versehenen Mohr'schen Kölbchen ab, klärt wie üblich mit Bleiessig, füllt auf 110 ccm auf, filtriert und polarisiert. Der bei Verwendung von 200 mm-Röhren um $^1/_{10}$ vergröfserte Polarisationsbetrag giebt die Prozente Zucker in der Rübe an. Aus der Spindelung und dem Zuckergehalt wird in bekannter Weise der Reinheitsquotient u. die Stammer'sche Wertzahl berechnet. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. u. Landw. **30.** 683—97. 31/7.) Hefelmann.

A. Schmid u. E. Philippe, *Zur Untersuchung der Eierteigwaren.* Lufttrockene

Griese zeigten 0,0207—0,0292—0,0261—0,0208 °/₀ Lecithinphosphorsäure nach JUCKENACK's Verf. (Z. Unters. Nahr.-Genußm. 3. 1—17; C. 1900. I. 520), Wasserteigwaren 0,0171—0,0174 °/₀ und schweizerische Eierteigwaren 0,0270—0,0520 °/₀, die Ä. Extrakte von fünf Proben Eierteigwaren betrugen 1,18—1,85 °/₀, während vier Proben Wasserteigwaren 0,18—0,27 °/₀ Ä.-Extrakt lieferten. Außer den Ermittelungen der Lecithinphosphorsäure und des Ä-Extraktes empfehlen Vff. auch eine Ausschüttelung mit Ä. und A., sowie die Bestimmung der Refraktometer- und der Jodzahl des Ä.-Extrakts. (Schweiz. Wchschr. Pharm. 39. 339—41. 20/7. Frauenfeld. Kantonal-Lab.) HEFELMANN.

A. Schmid u. **E. Rüttimann**, *Versuche, betreffend die Teigprobe nach Halenke und Möslinger.* Das Verf. von HALENKE u. MÖSLINGER wird von Vff. in folgender Form ausgeführt: 50 g Mehl werden auf eine große, gut gereinigte Glasplatte gegebracht und zu der Form eines abgestumpften Kegels angehäuft; dann setzt man in eine in der Mitte des Kegels angebrachte trichterförmige Vertiefung successive 25 ccm W. und rührt mit einem Spatel an. Sobald sämtliches W. zugefügt ist, wird der Teig mit den Händen geknetet, bis alles Mehl an dem Teigklumpen haftet, und nun noch so lange mit den Händen durchgearbeitet, bis die Konsistenz eine gleichmäßige ist. Die so bearbeitete Teigmasse kommt nun in eine sterilisierte PETRI'sche Kulturschale. Spatel u. Hände werden zuvor sterilisiert. Je eine Probe wurde 12 u. 24 Stunden bei Zimmertemperatur, sowie im Brutschrank beobachtet; es ergab sich, daß die Beobachtung bei Zimmertemperatur vollauf genügt. Es ist namentlich darauf zu achten, ob ein Zerfließen und Schmierigwerden der Oberfläche eintrete oder nicht, und diese Erscheinungen zeigen sich bei schlechten Mehlen auch bei Zimmerwärme. Auf Blähungserscheinungen ist kein besonderer Wert zu legen. Mehle von guter und mittlerer Qualität, alte und frische Mehle lassen sich hiernach nicht unterscheiden. (Schweiz. Wchschr. Pharm. 39. 341—43. 20/7. Frauenfeld. Kantonal-Laboratorium.) HEFELMANN.

Technische Chemie.

D. Miklosich, *Käufliches Kupferoxyd.* Das DRAWE'sche Verf. (S. 242) zur Bestimmung des Cu_2O im käuflichen Kupferoxyd ist nach Vf.'s Ansicht fehlerhaft, weil sich Cu in $CuSO_4$-Lsg. löst und aus dieser Lsg. in krystallinischer Form gewonnen werden kann. Aus den beiden Gleichungen:

$$\text{I.}\quad Cu + Fe_2O_3 = CuO + 2FeO$$
$$\text{II.}\quad Cu_2O + Fe_2O_3 = 2CuO + 2FeO$$

lassen sich leicht technische Verf. zur Cu_2O-Bestimmung ableiten, z. B. folgendes Verf.: Man wägt 1 g MOHR'sches Salz ab, löst es in W., fügt 10 ccm verd. H_2SO_4 hinzu und titriert mit $KMnO_4$-Lsg. Die dabei entstehende Ferrisalzlsg. wird neuerdings mit 10 ccm verd. H_2SO_4 versetzt und 0,5 g des fraglichen Kupferoxyds zugegeben, das durch schwaches Erwärmen gel. wird. Die Lsg. geschieht im BUNSEN'schen Ventilkölbchen. Nach dem Erkalten wird der Inhalt des Kölbchens rasch in eine mit ca. 1 l luftfreiem W. beschickte Porzellanschale gegossen und möglichst schnell mit $KMnO_4$-Lsg. zurücktitriert. Nach Gleichung II. sind 2Fe gleich $1Cu_2O$. (Z. f. angew. Ch. 1901. 753. 23/7.) HEFELMANN.

Gustav Rauter, *Kupferoxyd für die Glasfabrikation.* Gegenüber DRAWE (S. 242) bemerkt Vf., daß kaum irgend welches gewöhnliches, käufliches Kupferoxyd ganz frei von Oxydul sein dürfte, auch wäre eine solche Reinheit für Glasmacherzwecke durchaus nicht erforderlich. Selbst reines Oxyd liefert keine reine Oxydfarbe, wenn man

der Mischung nicht oxydierende Stoffe zusetzt und reduzierende Gase von der Schm. fernhält. Selbst wenn man einen Teil des Alkalis als Salpeter einbringt, ist z. B. bei direkter Steinkohlenfeuerung und Schm. in offenen Häfen eine gute Färbung nicht zu erzielen. (Z. f. angew. Ch. **1901**. 753—54. 23/7.) HEFELMANN.

Balland, *Über die Ausbeute der Mehle an Brot.* Vf. hat möglichst genau die Ausbeute an Brot bestimmt, die man aus Teigmengen von 2 kg bis herunter zu 250 g erhält. Der Teig aus frischem Mehl von 26% Glutengehalt enthielt 45% W. Die Brotkrume der runden Brote zeigte den gleichen, die der langen Brote einen etwas geringeren (38—43%) Wassergehalt. Es ergab sich aus den Backverss., dafs das Brot um so mehr W. enthält, je weniger Kruste im Verhältnis zum Brotgewicht gebildet wird. Die Brotausbeute steht in engster Beziehung zur Gröfse der Kruste, also auch zum Gewicht des Teiges und zur Form des Brotes. Da 100 kg desselben Teiges je nach Umständen 70 bis 85 kg Brot liefern können, die naturgemäfs einen verschiedenen Nährwert besitzen, so dürften die Brote bei einem Verkauf nach Gewicht nicht gleich hoch bewertet werden. Bei Verwendung glutenreicherer Mehle ist die Ausbeute an Brot wegen des höheren Wassergehaltes des Teiges eine entsprechend gröfsere. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 251—52. [22/7.*].) DÜSTERBEHN.

Frédéric Reverdin, *Übersicht der neueren Farbstoffe hinsichtlich ihrer Anwendung in der Färberei.* Farbwerke Höchst: *Alizarinsäureschwarz R*, *Alizarinsäuregranat R*, *Alizarinsäuregrau R und G*, *Japonindianil G*, *Dianilschwarz AC*, *CB*, *Neu-Dianilschwarz LBJ*, *Dianil-Patentschwarz T*, *Melanogen-Patentblau B*. — KALLE & Co.: *Carbonschwarz B und BW*. — Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation: *Columbia-Echtscharlach 4B*, *Columbia-Violett R*, *Columbia-Schwarz 3B und 4B*, *Säureschwarz B*, *Metachrombraun B*. — Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER: *Toluylenorange R*, *Benzoechtrot L*, *Diazoindigblau RR*, *Rhodulinheliotrop 3R*, *Rhodulinblau R*, *Katigenolive GN*, *Katigenchromblau 5G*, *Katigenschwarz 2B*, *Katigenblauschwarz 4B*, *Plutoschwarz CR*, *Säurecyanin B und R*, *Naphtolschwarz 2B*, *Diamantschwarz FB*. — Manufacture Lyonnaise: *Nitrazoldiaminbraun T*, *Diamineralbraun G*, *Immediatschwarz NB u. NG*, *Periwollblau B*. (Mon. scient. [4] **15**. II. 486—91.) MUHLERT.

W. Will, *Untersuchungen über die Stabilität von Nitrocellulose.* I. Die Methoden zur Prüfung der Stabilität von Nitrocellulose. Durch Einw. der Nitriersäuren auf das Cellulosematerial entstehen, je nach der Zus. der S., verschieden zus. esterartige Verbb., die sich durch N-Gehalt, Löslichkeit etc. unterscheiden und meist schwer trennbare Gemische darstellen. Das gröfste Interesse beansprucht die Frage nach der Darst. und Prüfung eines zweifellos haltbaren Nitrocellulosematerials, aus dem der weitaus gröfste Teil des heutigen Schiefspulvermaterials hergestellt wird. Nitrocellulose kann so haltbar hergestellt werden, dafs sie unter sachgemäfser Aufbewahrung ohne belangreiche Zers. dauernd gelagert werden kann. Die zur Zeit üblichen Verff. zur Prüfung auf Stabilität gleichen sich darin, dafs sie den Sprengstoff auf eine beträchtlich höhere über der normalen liegende Temperatur erhitzen und die Erscheinungen vermerken, welche die entbundenen nitrosen Dämpfe entweder auf einem Reagenspapier hervorrufen oder dem blofsen Auge darbieten. Als „Stabilitätsmethode bei 135°“ bezeichnet man eine Versuchsanordnung, wobei die zu prüfende Nitrocellulose in einer lose verschlossenen Glasröhre einer Temperatur von 135° ausgesetzt wird; die Zeit, nach der die ersten Dämpfe sichtbar werden, und die Schnelligkeit, mit welcher sie sich verstärken, dienen als Mafs für die Beurteilung der Haltbarkeit des Präparates. Obwohl anzunehmen ist, dafs bei höherer Temperatur sich vollziehende Zerss. von Nitrocellulose auch bei niederer Temperatur gleichartig,

nur in längerer Zeit verlaufen, so ist ein solcher Parallelismus zur Zeit nicht erwiesen, und es giebt keinen anderen sicheren Weg zur Beurteilung der Haltbarkeit der Nitrocellulose, als sie bei den in Betracht kommenden Temperaturgraden Jahre lang zu lagern und einfach abzuwarten, ob Zers. erfolgt, oder ob sie sich sonst wesentlich verändert. Alle bisherigen Prüfungsverff., die Vf. einer eingehenden Kritik unterwirft, waren deshalb nicht vollkommen zuverlässig, weil ihnen vor allem eine quantitative Grundlage fehlte.

II. **Die quantitative Prüfungsmethode und ihre Resultate in Beziehung zu dem Werdegange der Nitrocellulose.** Als zers. Agens diente lediglich eine hinreichende Temperaturerhöhung, in der Regel 135°, bei der sich die Nitrocellulose langsam zers. mufste. Die N-haltigen, flüchtigen Zers.-Prodd. des 4-stündigen Vers. wurden durch einen CO_2-Strom über glühendes Cu geleitet, hier zu N reduziert und dieser in einem graduierten Rohr aufgefangen, das in bestimmten Zeitabschnitten die erhaltenen Gasvolume abzulesen gestattete. Neben dem analytischen Verf. wurde besonderer Wert auf die Auswahl eines Unters.-Materials gelegt, dessen gesamte Eigenschaften nach bestimmten Grundsätzen abgestuft waren. Erfahrungsgemäfs werden die Eigenschaften der Nitrocellulosen nach N-Gehalt, Löslichkeit etc. in erster Linie durch die Zus. der Nitriersäure bestimmt, und diese ihrerseits ist charakterisiert durch ihren Gehalt an W. und durch das Verhältnis, in dem H_2SO_4 zu HNO_3 stehen. Als Nitriersäuren wurden folgende gewählt:

$4^1/_1$; $4^3/_1$; $9^1/_1$; $9^3/_1$; $14^1/_1$; $14^3/_1$; $19^1/_1$; $19^3/_1$.

Beträgt der W.-Gehalt 4%, u. ist das Gewichtsverhältnis von H_2SO_4 u. HNO_3 wie 3 : 1, so wird die Zus. der Nitriersäure kurz durch die Formel $4^3/_1$ bezeichnet. Die entsprechende Nitriersäure würde enthalten: 72% H_2SO_4, 24% HNO_3 u. 4% H_2O. — Die mittels der 8 ausgewählten Nitriersäuren dargestellten Nitrocellulosen wurden systematisch gewaschen, gekocht, mit Zusätzen behandelt u. s. w. und jedes einzelne der verschiedenen Stadien der quantitativen Prüfung unterworfen. Alle Nitrierungen wurden mit einer möglichst gleichmäfsigen Baumwolle ausgeführt, die den Ansprüchen der Schiefswollindustrie genügte. Man nitrierte in einer Schiefswollzentrifuge bei 15 bis 20° 1 Stunde lang mit einem Säureverhältnis von 1 : 50. Nach je 10 Minuten Nitrierdauer wurde das Nitriergut zur Vermeidung lokaler Erhitzung durchgearbeitet, darauf die Nitriersäure abgelassen und das Nitriergut bei gröfster Tourenzahl der Zentrifuge wie üblich ausgeschleudert. Man wusch mit mindestens der 100-fachen Menge k. W. und erneuerte dies 8 Tage hindurch. Darauf wurde das Nitriergut bis zu einer Faserlänge von ca. 2 mm geschnitten u. in einem anderen Gefäfs 8 Tage lang mit k. W. gewaschen und schliefslich abgeschleudert. — Für die Beständigkeit der Nitrocellulose bei 135° sind von Belang aufser der Beschaffenheit der Baumwolle die Zus. der Nitriersäure und das Reinigungsverf. Es ergab sich, dafs die Menge des unter der Einw. einer Temperatur von 135° abgespaltenen N eine Funktion der Nitriersäure ist. Unter sonst gleichen Bedingungen und gleichem Verhältnis von H_2SO_4 zu HNO_3 nimmt die Geschwindigkeit der N-Abspaltung ab mit steigendem W.-Gehalt der Nitriersäure. Bei sonst gleichen Bedingungen u. gleichem W.-Gehalt der Nitriersäure ist die Geschwindigkeit der Abspaltung von N abhängig von dem Verhältnis von H_2SO_4 zu HNO_3, und zwar durchweg in dem Sinne, dafs eine Vermehrung von H_2SO_4 die Abspaltung beschleunigt. Nitrocellulose, die andauernd mit W. unter Zusatz von $CaCO_3$ zum Zwecke der Bindung frei werdender Säure gekocht worden ist, zeigt bei 135° mit wachsender Kochdauer eine Abnahme der Geschwindigkeit der N-Abspaltung, so jedoch, dafs alle gekochten Nitrocellulosen bezüglich der Geschwindigkeit, mit der sie N abspalten, einem Grenzzustande zuneigen, in welchem weiteres Kochen keine wesentliche Verringerung der Abspaltung von N zur Folge hat. Dieser Grenzzustand wird um so schneller erreicht, je höher

der W.-Gehalt der Nitriersäure ist, und je weniger H_2SO_4 gegenüber HNO_3 überwiegt. (Schlufs folgt.) (*Z. f. angew. Ch.* **1901.** 743—53. 23/7. [März.* Berlin.] Chem.-phys. Abt. d. Centralst. f. wiss.-techn. Unterss.) HEFELMANN.

Bibliographie.

Pfeffer, W., Pflanzenphysiologie. Handbuch der Lehre vom Stoffwechsel u. Kraftwechsel in der Pflanze. 2., völlig umgearbeitete Auflage. (2 Bände.) Band II: Kraftwechsel. 1. Hälfte. Leipzig 1901. gr. 8. SS. 1—354 mit 31 Holzschnitten. Mark 11.

Band I: Stoffwechsel. 1897. 690 SS. mit 70 Holzschnitten. Mark 20.

Platner, G., Die Mechanik der Atome. Berlin 1901. gr. 8. 104 SS. Mark 2,50.

Les **Produits chimiques** et les Matières colorantes, le blanchiment, la teinture et l'impression des Fibres textiles à l'Exposition universelle de 1900. Paris 1901. gr. in-8. 150 pg. av. 44 photogravures, 23 dessins et 19 échantillons. Mark 9.

Roscoe, H. E., und **Schorlemmer, C.,** Ausführliches Lehrbuch der Chemie. Fortgesetzt von **J. W. Brühl.** (9 Bände.) Band VIII: Die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate. Teil 6: Pflanzenalkaloide, Pflanzenglykoside, nichtglykosidische Bitterstoffe, natürlich vorkommende organische Farbstoffe, Chlorophyll, Flechtenstoffe, indifferente Pflanzenstoffe. Bearbeitet in Gemeinschaft mit **E. Hjelt** und **O. Aschan.** Braunschweig 1901. gr. 8. Mark 22.

Band I—VII (Band I u. II in 3. Auflage). 1882—1899. Mark 164.

Sartori, A., Tabellen zur Berechnung quantitativer chemischer Analysen (unter Zugrundelegung der von LANDOLT, OSTWALD u. SEUBERT für die Praxis empfohlenen Atomgewichtszahlen). Wiesbaden (Zeitschr. analyt. Chemie) 1901. gr. 8. V u. 176 SS. Mark 4.

Schnabel, C., Handbuch der Metallhüttenkunde. 2., vermehrte u. verbesserte Auflage. (2 Bände.) Band I: Kupfer, Blei, Silber, Gold. Berlin 1901. gr. 8. XIV u. 1186 SS. mit 715 Abbildungen. Mark 28.

Thudichum, J. L. W., Die chemische Konstitution des Gehirns des Menschen und der Tiere. Tübingen 1901. gr. 8. XII u. 339 SS. Mark 10.

Verworn, M., Allgemeine Physiologie. Ein Grundrifs der Lehre vom Leben. 3. Auflage. Jena 1901. gr. 8. XII u. 361 SS. mit 295 Abbildungen. Mark 15.

Schlufs der Redaktion: den 12. August 1901.

Fosse, R. 593.
Friedjung, E. 582.
Friedjung, J. K. 596.
Gouy 571.
Godlewski, E. 595.
Gordan, P. 583.
Haga, T. 572.
Heffter, A. 599.
Henry, T. A. 593.
Hewitt, J. T. 584.
Hildebrandt, H. 597.
Hildesheimer, A. 584.
Holmes, J. 576.
Imbert, H. 584.
Japp, F. R. 579. 586.
Jerdan, D. S. 576.
Jolles, A. 596.
Joulie, H. 603.
Jouniaux 574.
Karo, W. 596.
Kaufler, F. 579.
Kishner, N. 579.
Kling, A. 576.
Konowalow, M. 580.
Kunz, R. 601.
Limpach, L. 583.
Mc. Caffrey, C. F. 601.
Mac Crae, J. 569.
Mailhe, A. 575.
Maldès 575.
Marchlewski, L. 587.
Massol 575.
Mazzara, G. 585.
Meldola, R. 583.
Meldrum, A. N. 586.
Michie, A. C. 579.
Miklosich, D. 605.
Moßler, G. 582.
Mouton, H. 596.
Nencki, M. 587.
Nernst, W. 569.
Nessler, A. 601.
Ogawa, M. 572.
Peck, E. S. 600.
Pellizzari 588. 591. 592.
Petrenko-Kritschenko, P. 585.
Philippe, E. 604.
Polzeniusz, E. 595.
Pomerans, C. 579.
Power, F. B. 578. 585.
Prause, H. 572.
Rauter, G. 605.
Reverdin, F. 606.
Richards, T. W. 601.
Rickards, R. 592.
Riesenfeld, E. H. 569.
Robertson, W. 585.
Roncagliolo, C. 588. 591.
Rose-Innes, J. 576.
Rüttimann, E. 605.
Schiavon, G. 577.
Schiff, H. 579.
Schmid, A. 604. 605.
Shedden, F. 585.
Sterba, J. 773.
Stift, A. 604.
Strohmer, F. 608.
Tervet, J. N. 584.
Thorpe, T. E. 576.
Vaubel, W. 587.
Walko, K. 597.
Weinland, R. F. 572.
Will, W. 606.
Winternitz, R. 590.
Wyrouboff, G. 574.
Young, S. 576.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 19. August 1901.

12i. C. 9728. **Calciumcarbid**, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von —; Zus. zum Patent 108074. Kontinentale Hochofengas-Gesellschaft m. b. H., Dortmund. 21/3. 1901.

22b. F. 13845. **Tetramidoanthrachinonsulfosäuren**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 21/2. 1901.

22d. A. 7257. **Baumwollfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines schwarzen, direkt färbenden —. Aktien-Gesellschaft f. Anilin-Fabrikation, Berlin. 9/7. 1900.

22d. K. 19930. **Farbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines schwarzen schwefelhaltigen —; Zus. z. Anm. K. 19592. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 3/8. 1900.

22e. F. 13804. **Farbstoffe**, Verfahren zur Darstellung basischer —; Zus. z. Pat. 121837. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 11/2. 1901.

22. August 1901.

12n. P. 11731. **Kupfersulfat**, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von — und anderen Metallsulfaten unter gleichzeitiger Gewinnung von kaustischem Alkali. Hippolyte Palas, Felix Cotta u. Adolphe Gouin, Marseille, Frankreich. 18/7. 1900.

12o. C. 9696. **Trinitrobenzoësäure**, Verfahren zur Darstellung von — aus Trinitrotoluol. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. 7/8. 1901.

22c. B. 25819. **Farbstoffe**, Verfahren zur Darstellung blaugrüner beizenfärbender —. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 14/8. 99.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Carlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

Biographisch-litterarisches Handwörterbuch der wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. Carl Schaedler.

Preis gebunden in Leinwand 3 ℳ 60 ₰.

Die **Fabrikate** der **W. Haldenwanger**
Sanitäts-Porzellan-Manufaktur

Abdampfschalen, Schmelztiegel, Kasserollen, Mörser etc. etc.
sind durch sämmtliche Handlungen chemisch-pharmaceutischer Apparate
zu **beziehen.**

R. FRIEDLAENDER & SOHN, BERLIN, NW., Carlstr. 11.

Lager-Cataloge:

Chemie: No. 412, 413, 414.

No. 412. Chemie I. Reine Chemie. Geschichte. Alchemie. Zeitschriften. Vermischtes. Lehrbücher. Mineralogische Chemie. Physikal. Chemie.

No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie. Physiologische Chemie. Agricultur-Chemie. Pharmacie. Nahrungsmittel. Wasser. Luft.

No. 414. Chemie III. Chemische Technologie. Explosivstoffe. Oele. Farben. Glas. Papier. Metallurgie. Zucker. Gährungs-Chemie.

Auf Verlangen werden diese Cataloge gratis und franco gesandt.

Sulphat- und Salzsäure-Anlagen

führt aus

J. L. C. ECKELT, Berlin N. 20,

Prinzen-Allee 83.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: J. Leschinski, Berlin.

Nr. 10. 1901. Bd. II.
S. 609—672.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen chemischen Gesellschaft.
Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt
in Leipzig, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren:
Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Ing.-Chemiker P. Dauge in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Prof. Dr. E. Fromm in Freiburg i. B. — J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. Mach in Marburg. — Dr. F. Muhlert in Elberfeld. — Dr. Th. Posner in Greifswald. — Dr. B. Prager in Berlin. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Dr. O. Ruff in Berlin. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Prof. Dr. M. Siegfried in Leipzig. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

72. Jahrgang (5. Folge. 5. Jahrgang) 1901. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Apparate. A. Weinhold, Eine Abänderung des Thermostaten von Laspeyres 609. — Hermann Kunz-Krause, Über einen neuen „Gelenkbrenner“ mit umlegbarem Brennerrohr 609. — Allerton S. Cushman, Mitteilung über einige modifizierte Formen physikalisch-chemischer Meſsapparate 609. — Samuel Auchmuty Tucker und Herbert R. Moody, Verbesserter elektrischer Ofen für den Laboratoriumsgebrauch 610.

Allgemeine und physikalische Chemie. A. Batschinski, Über das Maxwell'sche Gesetz $K = n^2$ in Bezug auf die Theorie des molekularen Baues der Körper 610. — Emil Bose, Unterss. über die elektromotorische Wirksamkeit der elementaren Gase 611. — Emil Bose und Hans Kochan, Unterss. über die elektromotorische Wirksamkeit der elementaren Gase 611. — Otto Sackur, Über elektrolytische Kurzschlüsse in Flüssigkeitsketten 612; Zur Kenntnis des Dissociationszustandes starker Elektrolyte 612. — O. Schmidt, Zur Wertbestimmung elektrischer Kraft etc. 613. — S. B. Christy, Die elektromotorische Kraft der Metalle in Cyanidlösungen 613. — Ferencz Jüttner, Über die chemischen Vorgänge in dem System: Äther-Wasser-Chlorwasserstoff 613; Berechnung der Verdünnungswärmen nach der Kirchhoff'schen Formel 614. — G. Bredig, Die Lähmung der Platinkatalyse durch Gifte 614. — Hans Jahn, Berichtigung 615. — W. N. Stull, Zur Kenntnis umkehrbarer Reaktionen 615.

Anorganische Chemie. William A. Noyes und Albert C. Lyon, Die Reaktion zwischen Chlor und Ammoniak 615. — G. Oddo, Über die beiden Jodmonochloride 616. — G. Clausen Friend u. Edgar F. Smith, Das Atomgewicht des Antimons 616. — C. W. Volney, Zersetzung von Natriumnitrat durch Schwefelsäure 616. — C. Chabrié, Zur Kenntnis des Cäsiums 617. — Léon Guillet, Zur Kenntnis der Legierungen von Aluminium und Molybdän 617. — Camille Matignon, Über das Neodymchlorid 618. — Jean Sterba, Krystallisation des Ceroxyds 618. — S. W. Young, Studien über Stannosalzlösungen 619. — Marcel Guichard, Unterss. über die Oxyde, Sulfide etc. des Molybdäns 620.

Organische Chemie. William A. Noyes u. R. R. Warfel, Die Siedepunktskurve für Mischungen von Äthylalkohol und Wasser 621. — Marcel Guerbet, Einwirkung des Äthylalkohols auf Bariumäthylat etc. 621. — L. Maquenne u. Gab. Bertrand, Über die aktiven Erythrite 622; Über den racemischen Erythrit 622. — Victor Grignard, Über ge-

mischte Organomagnesiumverbb. etc. 622. — Corrado Bertini, Einwirkung von Natrium und von Hydroxylamin auf die Phenylhydrazone des Cyanessigesters etc. 625. — C. Martinotti und L. Cornelio, Eisen- und Eisenammoniumcitrat 626. — O. Doebner u. G. Glass, Zur Kenntnis der Glyoxylsäure 626. — O. Doebner u. S. Gärtner, Nachtrag zu der Abhandlung: „Über Verbb. der Glyoxylsäure mit Guanidin und Amidoguanidin“ 627. — Alfred Einhorn u. Richard Escales, Über die Kohlensäurehydrazide der Dioxybenzole 627. — Marcel Delage, Über die Pyrogallolsulfosäuren 628. — Henry L. Wheeler, Über einige Additionsreaktionen der Thiosäuren 629. — W. Dieckmann, Über cyklische β-Ketoncarbonsäureester 630. — Hans Mehner, Zur Kenntnis der Ester der Anthranilsäure 636. — Eug. Theulier, Eigenschaften der Orangenblütenöle der Ernte 1901 637. — A. Haller und A. Guyot, Synthese des Hexamethyltriamidodiphenylenphenylmethans etc. 637. — M. Gomberg, Über dreiwertigen Kohlenstoff 638. — A. Haller und H. Umbgrove, Über neue Derivate der Tetrachlordialkylamidobenzoylbenzoësäure etc. 639. — Joh. Möller, Über die elektrolytische Reduktion des o-Nitroanthrachinons in alkalischer und des 1,5- und des α-Dinitroanthrachinons in saurer Lösung 640. — Herman Decker, Über Nitrochinolone etc. 640. — A. Piccinini und G. Cortese, Über die Reduktion des Granatoninoxims etc. 643.

Physiologische Chemie. Ém. Bourquelot u. H. Hérissey, Zusammensetzung des Eiweißes in dem Samen von Phoenix canariensis etc. 643. — E. Hédon, Über die Affinität der roten Blutkörperchen zu den Säuren und Alkalien etc. 644. — P. A. Levene, Mitteilung über die Analyse von Nukleinsäuren, welche aus verschiedenen Quellen erhalten sind 644. — P. Hardy, Zusammensetzung der Kuhmilch in den einzelnen Stadien des Melkens 645. — H. Straufs, Die molekuläre Konzentration des Schweißes 645. — S. Dzierzgowski und S. Salaskin, Über die Ammoniakabspaltung etc. 645. — Rudolf Höber, Über Resorption im Darm 646. — Ferd. Klug, Über Proteïnochrom 646. — G. Carrière, Einfluß des Lecithins auf den Stoffwechsel 647. — Siegfried Rosenberg, Beziehungen zwischen Galle und Hippursäurebildung etc. 647. — H. Lichtenfelt, Über den Nährstoffbedarf beim Training 647; Verwertung des Eiweißes in der Nahrung 647.

Gärungschemie und Bakteriologie. P. A. Levene, Die chemische Natur der Enzyme 648. — F. W. T. Hunger, Oxydase- und Peroxydasereaktion 648. — George Harris Morris, Über die vereinigte Einwirkung von Diastase und Hefe auf Stärkekörner 648. — U. Gayon u. E. Dubourg, Neue Unterss. über das Mannitferment 648. — Georges Jacquemin, Verfahren zur Gewinnung von Unterhefen, welche die Eigenschaft besitzen, bei hoher Temperatur zu gären etc. 649. — Pierre Thomas, Über die Stickstoffnahrung der Hefe 649. — S. Küttner u. Chr. Ulrich, Zum Nachweis von Bierhefe in Preßhefe 650. — Gab. Bertrand u. R. Sazerac, Über eine biochemische Differenzierung der zwei hauptsächlichsten Essigfermente 650. — W. Henneberg, Zur Kenntnis der Milchsäurebakterien der Brennereimaische etc. 650. — F. A. F. C. Went, Monilia sitophila (Mont.) Sacc., ein technischer Pilz 650. — Charles Lepierre, Die Glucoproteïne als neue, chemisch definierte Kulturmedien für das Studium der Mikroben 651. — Pierre Lesage, Keimung der Sporen von Penicillium in feuchter Luft 651. — Symanski, Einige Desinfektionsversuche mit einem neuen Desinfiziens „Lysoform“ 651.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie. Gg. Erlwein, Trinkwasserreinigung durch Ozon etc. 652. — Fritz Krall, Die Wassersterilisierung durch ozonisierte Luft etc. 653. — Charles Rouchy, Versuche zur Reinigung von Schmutzwässern etc. 653. — Th. Paul und O. Sarwey, Experimentalunterss. über Händedesinfektion 654.

Pharmazeutische Chemie. P. Carles, Medikamente und Oxydasen 654. — H. Kühl, Über Spiritus Formicarum 654. — Oscar Adler, Biologische Unterss. von natürlichem Eisenwasser 654. — Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten 655.

Mineralogische und geologische Chemie. Ferruccio Zambonini, Über einige Mineralien von Rocca Rossa etc. 655. — Alberto Pelloux, Über einige Mineralien aus den „Gruben von Cotorniano“ bei Rosia 656. — A. Rosati, Mikroskopisches und chemisches Studium von vulkanischen Gesteinen der Umgegend von Vizzini 656. — Volkmar Kohlschütter, Vorkommen von Stickstoff und Helium in Uranmineralien 656.

Analytische Chemie. Georg Marpmann, Ein neues Gasvolumeter etc. 657. — G. Lunge, Verfahren von Parr zur Bestimmung des Heizwertes von Brennstoffen 658. — R. Dubois, Bestimmung des Gesamtschwefels in Brennstoffen 659. — Max Einhorn, Eine neue Methode, die Salzsäure des Mageninhaltes annähernd zu bestimmen 659. — S. Avery und H. T. Beans, Eine schnelle Methode zur Bestimmung des Arsentrioxyds im Pariser Grün 659. — Alfred H. White, Die Oxydation des Stickstoffs als Fehlerquelle bei der Bestimmung von Wasserstoff und Methan 660. — J. Volhard, Rhodankalium als Indikator etc. 660. — L. L. de Koninck, Rhodankalium als Indikator etc. 661. — Percy H. Walker, Die volumetrische Bestimmung des Zinks 661. — Randolph Bolling, Modifikation von William's Methode für Mangan 661. — P. Eitner u. G. Keppeler, Zur Bestimmung von Phosphor und Schwefel im Acetylen etc. 662. — H. Pellet, Nachweis und Bestimmung geringer Mengen von Salicylsäure in Wein etc. 662; Über die Natur des in Naturweinen enthaltenen, mit Eisenchlorid die Violettfärbung liefernden Körpers etc. 663. — Adolf

Chemisches Central-Blatt.

1901 Band II. Nr. 10. 4. September.

Apparate.

A. Weinhold, *Eine Abänderung des Thermostaten von Laspeyres.* (Figur 33). Der im Querschnitt gezeichnete App. besteht aus dem ringförmigen Siedegefäfs *a*, in welchem sich eine Schwefelsäure von passender Konzentration befindet, so dafs durch deren Sieden die Substanz im inneren Cylinder auf konstante Temperatur erhitzt wird. Das oben erweiterte Rohr *bc* dient als Rückflufskühler. Durch diesen werden zwei Glasröhren eingeführt, in die unten Platindrähte eingeschmolzen sind. Man leitet durch diese während des Siedens einen ganz schwachen Strom in die Fl., um durch die Knallgasentwickelung den Siedeverzug aufzuheben. (Ann. der Physik [4] **5**. 943—44. 19/7.) BODLÄNDER.

Hermann Kunz-Krause, *Über einen neuen „Gelenkbrenner" mit umlegbarem Brennerrohr.* Das Brennerrohr samt der Gaseinströmungsöffnung kann mit Hilfe eines Charniergelenkes bis zur Horizontalen und selbst bis auf die Tischplatte umgelegt werden (Fig. 34 u. 35). Aufser zur Erzielung höherer Heizeffekte eignet sich der horizontal gestellte Brenner auch zur Erzielung wenig über der Lufttemperatur liegender Wärmegrade, wie sie z. B. bei bakteriologischen Unterss. gebraucht werden. Zur Vermeidung des Zurückschlagens der winzigen Flämmchen empfiehlt es sich, die Ausströmungsöffnung mit einem Stückchen Drahtnetz zu überkleiden. Um bei geneigter Lage des Brennerrohres der Flamme eine auf- oder auch absteigende Richtung zu geben, wird dem Brennerrohr das kleine Knierohr aufgesetzt. Der

Fig. 33.

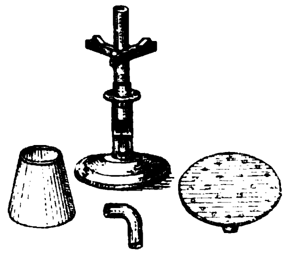


Fig. 34.

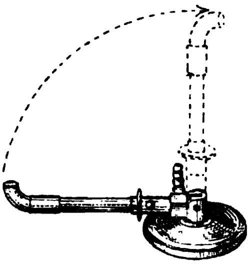


Fig. 35.

Brenner ist, sowohl in einfacher Ausführung, als auch mit Esse und Pilzbrenner versehen (DRGM. Nr. 154822) von dem Mechaniker der Kgl. Tierärztl. Hochschule, EUGEN ALBRECHT, zu beziehen. (Pharm. Centr.-H. **42**. 447—49. 25/7. [Juli.] Dresden. Lab. d. chem. Abteil. d. Tierärztl. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

Allerton S. Cushman, *Mitteilung über einige modifizierte Formen physikalisch-chemischer Mefsapparate.* a. Eine bequeme Anordnung der KOHLRAUSCH-OSTWALD'schen Leitfähigkeitszelle. Die Elektroden sind in Glasröhren ein-

schmolzen, welche die Bohrungen des starken Ebonitdeckels, durch die sie hindurchgehen, gerade genau ausfüllen. Die Rohre werden gehalten durch je eine Messingschraube, deren Spitzen aus Ebonit bestehen, um jede Gefahr der Verunreinigung des Elektrolyten zu vermeiden. Die Elektroden bestehen aus 1 mm dickem Platin.

b. **Über eine modifizierte Form des OSTWALD'schen Bürettenkalibrators.** Um die schwierige Aichung der Pipette zu vermeiden, hat Vf. an dem Stiel der Pipette oberhalb der Kugel eine Skala angebracht. Unterhalb der Kugel befindet sich eine Marke, von dieser bis zur Mitte der Skala sollen ungefähr 2 ccm Inhalt sein. Man füllt die Bürette oben bis zum Nullpunkt, unten bis zu der Marke an der Pipette, läßt jedesmal 2 ccm in die Pipette eintreten und liest den Stand an der Skala oberhalb der Kugel ab. Um die Korrektionen anzubringen, ist es nur nötig, die Skala der Pipette gegen die der Bürette zu aichen durch einige Teilfüllungen der Pipette. Es kann bei Anbringung der Korrekturen jede der gebräuchlichen Kalibrierungsmethoden angewandt werden, indem man z. B. die ersten 2 ccm der Bürette als richtig annimmt und danach die Abweichungen bestimmt. Das Instrument läßt in kurzer Zeit u. ohne Wägung die Güte einer Bürettenteilung erkennen.

Beide beschriebenen Apparate sind durch Figuren veranschaulicht. (Journ. Amer. Chem. Soc. **23**. 482—85. Juli. [20/5.] Bryn Mawr College. Chem. Lab.) FAHRENHORST.

Samuel Auchmuty Tucker u. **Herbert R. Moody**, *Verbesserter elektrischer Ofen für den Laboratoriumsgebrauch.* Der Ofen ist nach dem MOISSAN-Typus konstruiert und besteht aus Kohlenziegeln von 12:4:2 Zoll, verbunden durch DIXON's Ofenkitt. Sie werden zusammengehalten durch Eisenbänder, welche durch Asbest isoliert und an jedem Ende mit Schrauben versehen sind. Die seitlichen Steine sind durchbohrt und in der Bohrung befindet sich ein Asbest- oder Thoncylinder, durch welchen die Elektroden hindurchgehen. Betreffs der Einzelheiten sei auf die der Originalarbeit beigegebenen Figuren verwiesen. Die äußeren Teile der Elektroden werden durch einen Wassermantel oder durch starke Kupferplattierung vor Überhitzung und Zerstörung geschützt. Der Ofen hat sich als dauerhaft und praktisch erwiesen. (Journ. Amer. Chem. Soc. **23**. 473—76. Juli. [1/6.].) FAHRENHORST.

Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Batschinski, *Über das Maxwell'sche Gesetz $K = n^2$ in Bezug auf die Theorie des molekularen Baues der Körper.* (Vorläufige Mitteilung.) Die Thatsache, daß der Ausdruck $n^2 - 1/n^2 + 2$ als Raumerfüllungskoeffizient betrachtet werden kann, während der Ausdruck $K - 1/K + 2$ in den meisten Fällen, in welchen $K > n^2$ ist, versagt, kann dadurch erklärt werden, daß K im allgemeineren Sinne nicht als Raumerfüllungskoeffizient, sondern als das Verhältnis v/V des Volums v, in welchem die elektrische Kraft beim Gleichgewicht Null ist, und des sogenannten (scheinbaren) Körpervolums V anzusehen ist. Die Abweichungen vom MAXWELL'schen Gesetz hängen jedenfalls mit dem Verhältnis v/V und dieses mit der „molekularen Association" zusammen. Daß aber diese Deutung nicht zureichend ist, ergiebt sich daraus, daß auch für nicht associierende Fll. $K > n^2$ ist, und daß andererseits Fll. mit Molekularkomplexen normale Dielektrizitätskonstanten haben. Der Vf. erklärt diese Verhältnisse damit, daß nicht nur die Moleküle, sondern auch die Atome an einer Raumerfüllung, welche zu größeren Werten von K führt, beteiligt sein können, und daß die zwischen Molekül-, resp. Atomkomplexen bestehenden Räume durch Deformation verringert werden können. Die Funktion $M/d \cdot K - 1/K + 2$ trägt in Übereinstimmung mit der Erfahrung diesen Veränderungen Rechnung. (Z. physik. Ch. **38**. 119—21. 6/8. [Mai.] Moskau. Univ.) BÖTTGER.

Emil Bose, *Untersuchungen über die elektromotorische Wirksamkeit der elementaren Gase. II. Teil.* Die Verss. zur *Bestimmung der elektromotorischen Kraft der Grove'schen Gaskette* wurden in zwei Richtungen ausgeführt. Einerseits wurde wie im ersten Teil dieser Arbeit (Z. physik. Ch. **34**. 701; C. **1900**. II. 833) ein unterer Grenzwert durch Verfolgung der Zunahme der elektromotorischen Kraft mit Verlängerung der Berührungsdauer des Systems: Elektrode, Gas, Elektrolyt, ermittelt, andererseits ein oberer, der sich bei freiwilligem Abfall der Spannung von Elementen, die auf elektrolytischem Wege mit Wasserstoff, resp. Sauerstoff beschickt wurden, einstellte. Dieser Wert liefs sich nur schätzungsweise feststellen, da bei längerem Stehen die Spannung der Kette noch unter den unteren Grenzwert sinkt. Als der bisher erreichte höchste untere Grenzwert ist 1,1242 Volt u. als der sicherste obere Grenzwert ist 1,1542 Volt anzusehen. Der der Wasserbildung entsprechende Wert der Grove'schen Kette bei 25° und 760 mm Druck ist somit = 1,1392 ± 0,0150 Volt. Das erwähnte Sinken der Spannung bei Elementen, deren Elektroden mit Gasen übersättigt waren, unter den unteren Grenzwert hängt aufser mit dem nie vollkommen erreichbaren dichten Abschlufs, mit der Diffusion im festen Metall zusammen. Und zwar hat der Vf. gefunden, dafs sich gewisse beim Laden stattfindende Eigentümlichkeiten auch beim Entladen geltend machen, so dafs die Verfolgung der Entladung in gewissem Sinne Aufschlufs über die Diffusion im festen Metall geben kann. Aufser diesem die Spannung der Gaskette beeinflussenden Umstande ist für die Beurteilung der Ergebnisse die B. von Wasserstoffperoxyd an der Anode, resp. auch die von Überschwefelsäure von Belang. In der die Sauerstoffelektrode umspülenden Lsg. ist H_2O_2 deutlich nachweisbar, und das Potential der Elektrode ist kathodischer als dem Sauerstoffdrucke von einer Atmosphäre entspricht. Andererseits ist mit der Verminderung der Konzentration des Peroxyds durch Zers. infolge Erhöhung der Temperatur ein Sinken des Potentials verbunden. Diese Verhältnisse im Verein mit der Katalyse des Peroxyds durch Platin u. den Ergebnissen von Bach (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **10**. 5; C. **1900**. II. 520) führen den Vf. zu der Annahme der Existenz zweier Modifikationen des Peroxyds, von denen sich die eine als Oxydations- die andere, das gewöhnliche, als Reduktionsmittel bethätigen könne. Durch diese Beobachtungen, die nach dem Vf. noch einer Erweiterung besonders vom chemischen Standpunkte mit Bezug auf die Bedingungen der B. des Peroxyds wie die der Überschwefelsäure bedürfen, erfährt die früher gegebene Theorie der Gaskette, die sich auf Gleichgewichtszustände bezieht, keine Einschränkung. (Z. physik. Ch. **38**. 1—27. 6/8.) Böttger.

Emil Bose u. Hans Kochan, *Untersuchungen über die elektromotorische Wirksamkeit der elementaren Gase. III. Teil. Beobachtungen, betreffend eine neue lichtempfindliche Elektrode.* Die Verss. wurden in der Absicht angestellt, die elektromotorische Wirksamkeit von Wasserstoff und Sauerstoff bei Benutzung von blanken Goldblechen als Elektroden festzustellen. Beim Beschicken der Elektroden mit Gas auf elektrolytischem Wege mit einer Stromdichte $N.D_{100}$. = 0,054 Amp. beobachteten die Vff. eigentümliche Veränderungen an den Goldblechen. An der Kathode scheint oberflächlich Formierung stattzufinden, an der Anode, wo von Streintz etwas ähnliches (Liebig's Ann. **33**. 467) beobachtet wurde, nimmt der zunächst kolloidal erscheinende Überzug eine pulverförmige Beschaffenheit an. — Bei der Verfolgung der Änderung der elektromotorischen Kraft beim Stehen zeigte sich ein deutlicher Einflufs der Helligkeit in dem Sinne, dafs die Spannung der Kette bei Belichtung ab- u. im Dunkeln zunimmt, so dafs das Sinken auf den oberen Grenzwert (s. vorst. Ref.) bei Zutritt von Tageslicht mit täglichen Perioden erfolgt. — Die genauere Unters. lehrte nun, dafs die Lichtempfindlichkeit auf die Anode beschränkt ist. Die verschiedenen Lichtarten, deren Einflufs näher studiert wurde, sind: 1. Kohlen-

lichtbogen. 2. Magnesiumbandlampe. 3. Quecksilberlichtbogen. 4. Auerbrenner. 5. Quecksilberlichtbogen mit einem Filter von Kaliumpermanganat (reines intensives Violett). 6. Quecksilberlichtbogen mit gelber Glasscheibe (nur die grünen u. orangefarbenen Linien des Bogens). 7. Kohlenbogen oder Magnesiumlicht mit grüner Scheibe (das grüne Bereich des Spektrums sehr rein). 8. Natriumflamme. 9. Entleuchtete Bunsenflamme. 10. Bogenlicht mit roter Scheibe (das ganze Spektralrot). 11. Quecksilberbogenlicht mit roter Scheibe. 12. Bogenlicht mit roter und gelber Scheibe (lichtschwächer als 10., aber nur schmales Bereich des inneren sichtbaren Rots). 13. Lithiumflamme. 14. Lichtbogen mit alkoh. Jodlösung davor (fast undurchsichtig, nur Spuren des äußersten sichtbaren Rots). 15. Spektralviolett und 16. Spektralrot (durch prismatische Zerlegung von Bogenlicht erhalten). Die Lichtquellen 1.—5. und 15. erniedrigen das Potential der Anode, 6.—9. sind ohne merklichen Einfluß, 10.—14. u. 16. erhöhen das Potential. Die Änderungen der elektromotorischen Kraft betragen bis zu 0,1 Volt. Eine theoretische Behandlung der Erscheinungen halten die Vff. für verfrüht. (Z. physik. Ch. **38**. 28—55. 6/8.) Böttger.

Otto Sackur, *Über elektrolytische Kurzschlüsse in Flüssigkeitsketten.* Zur Prüfung der Abegg-Bose'schen (Z. physik. Ch. **30**. 545; C. **1900**. I. 88) Gleichung über die Beeinflussung eines Flüssigkeitspotentials durch einen gleichionigen Elektrolyten hat der Vf. Ketten vom Typus:

$$\mathrm{Ag}\,|\,\mathrm{AgCl}\;\overset{\pi_1}{\Big\|}\;\begin{matrix}\mathrm{KCl}\\ c_1\end{matrix}\;\overset{\pi_2}{\Big|}\;\begin{matrix}\mathrm{KCl}\\ c_2\end{matrix}\;\overset{\pi_3}{\Big\|}\;\mathrm{AgClAg} \quad (\mathrm{KNO_3}\ \gamma) \quad + \quad \mathrm{Ag}\,|\,\mathrm{AgCl}\;\overset{\pi_4}{\Big\|}\;\begin{matrix}\mathrm{LiCl}\\ c_1\end{matrix}\;\overset{\pi_5}{\Big|}\;\begin{matrix}\mathrm{LiCl}\\ c_2\end{matrix}\;\overset{\pi_6}{\Big\|}\;\mathrm{AgCl}\,|\,\mathrm{Ag} \quad (\mathrm{LiNO_3}\ \gamma)$$

gemessen. Für diese ist $\pi_1 + \pi_3 + \pi_4 + \pi_6 = 0$, und π_2 ist, da $u_K - v_{Cl}$ fast $= 0$ ist, sehr klein, so daſs $\pi_5 =$ der gemessenen elektromotorischen Kraft gesetzt werden kann. Die experimentellen Werte können durch jene Beziehung geprüft werden, für die sich ergiebt:

$$\pi_5 = \frac{RT}{\varepsilon} \cdot \frac{\mu_{Li} - v_{Cl}}{\mu_{Li} + v_{Cl}} \cdot ln \frac{\varkappa_1}{\varkappa_2},$$

worin $\varkappa_1$ u. $\varkappa_2$ die Leitfähigkeiten der Gemische $LiCl_{c_1} + LiNO_{3\,\gamma}$, resp. $LiCl_{c_2} + LiNO_{3\,\gamma}$ bedeuten. Die Flüssigkeitspotentiale zwischen zwei Konzentrationen des Chlorids nehmen mit Vergröſserung von γ ab, ferner stimmen die berechneten und beobachteten Werte bis auf eine Ausnahme befriedigend überein. Auſser diesen Kombinationen wurden noch solche mit $KCl + KNO_3$, resp. $HCl + HNO_3$ untersucht, für die dasselbe gilt. Die Abweichungen, die auch hier auftreten, hängen offenbar damit zusammen, daſs die gemachten Voraussetzungen nicht erfüllt sind. Nimmt man dies an, dann ergiebt sich aus den Abweichungen eine in der Reihenfolge HCl, KCl, LiCl abnehmende Dissociation. (Z. f. Elektrochemie **7**. 781—84. 8/8. Breslau. Physik.-chem. Abt. des Chem. Univ.-Lab.) Böttger.

Otto Sackur, *Zur Kenntnis des Dissociationszustandes starker Elektrolyte.* Von Hausrath (Diss. Göttingen) ist mit Bezug auf die von Jahn (Z. physik. Ch. **33**. 545; **35**. 1; C. **1900**. II. 78. 933) gegebene Erklärung der Abweichung der starken Elektrolyte vom Verdünnungsgesetze darauf hingewiesen worden, daſs diese Deutung der Jahn'schen Messungen keine notwendige, wohl aber mögliche Folgerung sei. Dagegen wird nach Hausrath der Partialdruck der nicht gespaltenen Moleküle durch die Ionen vergröſsert, was zu anderen Werten der Konzentration der Ionen als den berechneten führt. Dies würde nach einer Mitteilung von Abegg an den Vf. auch für die von Jahn geübte Bestimmung der Ionenkonzentration mit Hilfe

von Elektroden zweiter Art gelten. — Zur Prüfung der aus seinen Messungen an KCl mit Weinsäure (Z. f. Elektrochemie 7. 471; C. **1901.** I. 719) gezogenen Folgerung, wonach die Erhöhung der Ionenbeweglichkeit beim Verdünnen in einer spezifischen Wirkung des starken Elektrolyts auf seine Ionen bestehen soll, hat der Vf. die Leitfähigkeit von Gemischen: KCl + HCl, resp. KCl + NaCl bestimmt und berechnet, indem er dabei zur Ionenkonzentration die Jahn'schen Dissociationskonstanten und zur Berechnung der Leitfähigkeit die Beziehung zwischen der Ionenkonzentration u. der Beweglichkeit benutzte. Die experimentell bestimmten Werte sind durchgängig kleiner als die berechneten. Daraus leitet der Vf. den Schluſs ab, daſs die starken Elektrolyte dem Massenwirkungsgesetze nicht folgen, resp. daſs die Jahn'schen Annahmen nicht zutreffen, was auch von v. Steinwehr (Z. f. Elektrochemie 7. 685; C. **1901.** II. 160) angenommen wird.

Auch die in neuester Zeit (Z. physik. Ch. **37.** 490; C. **1901.** II. 162) gegebene Deutung des Verhaltens starker Elektrolyte, welche auf der Annahme elektrostatischer Beeinflussung der Ionen beruht, hält der Vf. für eine unzureichende Lösung des Problems, solange der Wert von λ nicht unabhängig bestimmt und zur Prüfung des Ausdrucks $C^2 \cdot \lambda^{-e}/C_0 - C = k$ herangezogen werden könne. (Z. f. Elektrochemie 7. 784—87. 8/8. Breslau. Physik.-chem. Abteil. des Chem. Univ.-Lab.) Böttger.

O. Schmidt, *Zur Wertbestimmung elektrischer Kraft und über die Herstellung von Gas auf elektrischem Wege.* In dem vor der Ortsgruppe Zürich der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft in Bern gehaltenen Vortrage weist der Vf. auf einige Vorgänge hin, die, unter Verbrauch elektrischer Energie stattfindend, die Rentabilität von elektrischen Anlagen erhöhen könnten. Diese Vorgänge, die speziell für die wirtschaftlichen Verhältnisse der Schweiz Bedeutung haben, sind die Bereitung von Wassergas bei elektrischer Heizung, welches gewöhnlichem Leuchtgas bis zu 30 % beigemischt werden kann, resp. die elektrolytische Herstellung und Benutzung von Wasserstoff zu Beleuchtungszwecken. (Z. f. Elektrochemie 7. 807—9. 6/8.) Böttger.

S. B. Christy, *Die elektromotorische Kraft der Metalle in Cyanidlösungen.* (Forts. zu S. 158 und 453). Der Vf. teilt die Potentiale einer Anzahl Metalle, Legierungen und Mineralien gegen Cyanidlsgg. verschiedener Konz. mit, die er nach der Deflektionsmethode bestimmt hat. Ferner enthält die Abhandlung eine Beschreibung der für derartige Messungen gebräuchlichen Nullmethode. (Elektrochem. Ztschr. **8.** 104—8. August.) Böttger.

Ferencz Jüttner, *Über die chemischen Vorgänge in dem System: Äther-Wasser-Chlorwasserstoff.* Der Vf. behandelt die Ergebnisse der Verss. von Schuncke (Z. physik. Ch. **14.** 331) vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes, um darüber zu entscheiden, ob die Zunahme der Löslichkeit des Äthers in wss. Salzsäure mit Vergröſserung des Gehaltes an HCl mit einem chemischen oder physikalischen Vorgang zusammenhängt. Steht die Vergröſserung der Löslichkeit mit einem Vorgang zwischen Ä. und HCl in Zusammenhang, so muſs nach dem Massenwirkungsgesetz zwischen den Konzentrationen der an der Rk. beteiligten Stoffe eine Beziehung bestehen. Den Berechnungen der Schuncke'schen Verss. hat der Vf. den Vorgang: $Ae_4(HCl)_2 = 4Ae + 2HCl$ zu Grunde gelegt, und findet dabei, daſs die unter dieser Voraussetzung berechneten „Konstanten“ für nicht zu groſse Konzentrationen an HCl bei Berücksichtigung der zahlreichen störenden Umstände leidlich stimmen. Aus diesem Grunde kann aus den Rechnungen zwar nicht eine Bestätigung der Voraussetzung abgeleitet werden, da sich auch unter der Annahme anderer Vorgänge Konstanten berechnen, wenn auch durch die Gültigkeit der Formel auch bei anderen Temperaturen eine gewisse Gewähr dafür besteht. Die ergänzenden Verss. des Vf. sprechen für die Auffassung, daſs das Ätherhydrochlorid sich in der äth. und wss. Phase verteilt, u. zwar

sehr zu Gunsten der letzteren. In der äth. Schicht ist das Ätherhydrochlorid wahrscheinlich wenig dissociiert. Die ungenaue Kenntnis dieser Verhältnisse hindert die Bestimmung des Verteilungskoeffizienten des HCl und des Ätherhydrochlorids. Der des titrierbaren Chlorwasserstoffs für Ä. zu W. extrapoliert sich bei Anwendung sehr konz. Salzsäure zu 10^{-2}. Nach der VAN'T HOFF'schen Formel ergiebt sich, daſs die Bildungswärme des Ätherhydrochlorids rund +13000 cal. beträgt. In Übereinstimmung damit steht, daſs beim Vermischen von W. u. Ä., welche getrennt mit HCl gesättigt sind, eine starke Entw. von Wärme eintritt.

Ferner teilt der Vf. nach Verss. von RIESENFELD über die Verteilung von Salpetersäure zwischen W. und Ä. mit, für welche für gröſsere Konzentrationen an S. eine Verschiebung in dem Sinne eintritt, daſs der Koeffizient CW/CÄ. stark abnimmt. Die Berücksichtigung der Ionenbildung reicht zur Erklärung der Abweichungen nicht aus, vielmehr hängt diese Erscheinung jedenfalls mit der Bethätigung der basischen Natur des Ä. zusammen, über die allerdings noch quantitative Messungen anzustellen sind. (Z. physik. Ch. **38**. 56—75. 6/8.) BÖTTGER.

Ferencz Jüttner, *Über die Berechnung der Verdünnungswärmen nach der Kirchhoff'schen Formel.* Zur Ermittelung des Gültigkeitsbereichs der KIRCHHOFF'schen Formel hat der Vf. für eine Anzahl Stoffe die berechneten Verdünnungswärmen mit den experimentell bestimmten verglichen. Die Berechnungsweise weicht von der meist üblichen dadurch ab, daſs das benötigte Druckverhältnis P_0/P (P_0 Dampfdruck des Lösungsmittels, P der der Lsg.) nicht direkt bestimmt, sondern aus Siede-, resp. Gefrierpunktsbestimmungen abgeleitet wurde. Die somit erreichte gröſsere Genauigkeit wird allerdings dadurch illusorisch, daſs die Temperaturen, auf welche sich die berechneten Verdünnungswärmen beziehen, zu einem unbestimmten Betrage von den Temperaturen abweichen, für welche die experimentell bestimmten Daten zum Vergleich herangezogen wurden. Eine quantitative Prüfung u. Bestätigung der Formel konnte für wss. Lsgg. von KCl und KNO_3 erbracht werden. Bei Natriumchlorid macht sich die Unsicherheit der Mitteltemperatur geltend. Eine nur qualitative Prüfung wegen mangelnder Kenntnis der entsprechenden experimentellen Verdünnungswärmen konnte für wss. Lsgg. von KJ, LiCl, $CaCl_2$, CdJ_2, Rohrzucker, Dextrose (Lävulose, Mannit), Citronensäure und Weinsäure durchgeführt werden. Eine Beurteilung des Sinnes der Verdünnungswärme wurde abgeleitet für Lsgg. von Benzoësäureanhydrid, Benzoësäure u. Acetophenonoxim in Bzl., u. von Benzoësäure in Eg. Die Abhandlung enthält eine sorgfältige Zusammenstellung der benötigten empirischen Daten für die erwähnten Lsgg., die durch Siedepunktsbestimmungen konzentrierterer Lsgg. vervollständigt sind. Der Vf. glaubt, daſs sich eine Bestätigung der obigen Formel auf diesem Wege erbringen lassen wird, wenn die Abhängigkeit von $\ln P_0/P$ von der Temperatur mit Benutzung des Manostaten von SMITS bestimmt wird. — In der Einleitung giebt der Vf. eine Übersicht der Litteratur, welche die Frage der Gültigkeit der KIRCHHOFF'schen Formel betrifft. (Z. physik. Ch. **38**. 76—118. 6/8.) BÖTTGER.

G. Bredig, *Die Lähmung der Platinkatalyse durch Gifte.* (Antwort an Herrn W. RAUDNITZ, S. 263.) Vf. weist die von RAUDNITZ gegen seine Erklärung der Superoxydkatalyse erhobene Einwendung mit der Begründung zurück, daſs das angeführte Experiment nicht beweiskräftig sei, weil die Möglichkeit besteht, daſs das Gift mit Platin, resp. den Katalysatoren des Blutes, resp. der Milch lockere Verbb. bildet, die durch Durchleiten eines Luftstroms zers. werden können. Ein weiterer gegen das Argument von RAUDNITZ sprechender Grund liegt in der Beobachtung, daſs die Giftwirkung mit der Natur des Katalysators zusammenhängt (Thiosulfat ist giftig für die Platinkatalyse, dagegen nicht für die Blut- und Enzymkatalyse), und daſs Parallelismus der Giftwirkung bei demselben Katalysator (Platin) in verschiedenen

Katalysen (ERNST, Z. physik. Ch. 37. 483; C. 1901. II. 176) besteht. Die Annahme der Wirkung des Giftes auf ein Zwischenprod. ist belanglos, solange ein solches nicht nachgewiesen ist. Vf. betont schließlich noch, daß BREDIG und IKEDA (Z. physik. Ch. 37. 1; C. 1901. I. 1260) auch selbst die Wirkung des Giftes auf den Sauerstoff im Platin erörtert haben. (Z. physik. Ch. 38. 122—24. 6/8. [Juli]. Leipzig. Physik.-chem. Inst.) BÖTTGER.

Hans Jahn, *Berichtigung*. Der Vf. betont, daß er nach brieflichen Erörterungen mit NERNST dem von ihm (S. 162) benutzten Zahlenmaterial zum Beweise der Übereinstimmung der thermodynamisch abgeleiteten Formel mit der Erfahrung keine Gültigkeit zuerkennen kann. Eine strenge experimentelle Prüfung der Ionentheorie für starke Elektrolyte ist ohne eine einwandfreie Methode zur unabhängigen Bestimmung der Konzentration der Ionen nicht durchführbar. Der Ausdruck $\alpha = \mu/\mu_\infty$ ist unbrauchbar, nicht obgleich, sondern gerade weil die mit seiner Hilfe berechneten Ionenkonzentrationen mit den unter Benutzung der Gasgesetze berechneten sehr angenähert übereinstimmen. Die thermodynamische Ableitung hält der Vf. vollkommen aufrecht, doch bestehen noch Zweifel, ob die bereits begonnenen Verss. zur Prüfung der Formel zum Ziele führen werden. (Z. physik. Ch. 38. 125 bis 126. 6/8. [Juli]. Berlin.) BÖTTGER.

W. N. Stull, *Beiträge zur Kenntnis umkehrbarer Reaktionen*. Vf. hat Verss. angestellt über die Lage des Gleichgewichtspunktes bei der Fällung von Metallen durch H_2S in saurer Lsg. und zuerst Zink und Kadmium in salz- und schwefelsaurer Lsg. in Betracht gezogen. Es wurde der Gleichgewichtszustand in keinem Falle erreicht, da die Rkk. sehr langsam vor sich gehen, dafür aber der Einfluß der Zeit, Temperatur und Bewegung auf die Rk. genauer studiert. Die Resultate sind in Tabellen zusammengestellt.

Die Rk. zwischen Zn und H_2S zeigt in HCl- und H_2SO_4-Lsg. annähernd denselben Verlauf. Beim Stehen der Lsgg. nach Einleiten des H_2S tritt nachträgliche Fällung ein, doch ist in einigen Stunden Gleichgewicht zwischen Zinkchlorid, H_2S und HCl erreicht. Veränderung der Temperatur zwischen 20 u. 50°, sowie Bewegung der Lsg. haben auf den Betrag der Fällung nur sehr geringen Einfluß.

Das Verhalten des Kadmiums in HCl-Lsg. ist im allgemeinen analog dem des Zinks, wenn auch annäherndes Gleichgewicht schneller erreicht wird. Aus schwefelsaurer Lsg. wird dagegen Cd bei gewöhnlicher Temperatur sowohl als bei 85° vollständig u. schnell gefällt, auch wenn die Lsg. schließlich 23% freier H_2SO_4 enthält.

Die erhaltenen Resultate zeigen, daß der Bereich der Säurekonz., innerhalb dessen völlige Trennung beider Metalle durch H_2S erreicht werden kann, in salzsaurer Lsg. weniger als 7% umfaßt, in schwefelsaurer dagegen mehr als 17% bei 85°. Es erscheint daher zweifelhaft, ob in salzsaurer Lsg. sich die beiden Metalle durch eine Fällung vollkommen trennen lassen. Die vollständige Fällung des Cd in schwefelsaurer Lsg. hängt hauptsächlich von der Sättigung der Lsg. mit H_2S ab, da CdS in verd. H_2SO_4 bei Abwesenheit von H_2S l. ist. (Journ. Amer. Chem. Soc. 23. 508—14. Juli. [10/6.] Grinnell. Iowa College.) FAHRENHORST.

Anorganische Chemie.

William A. Noyes u. **Albert C. Lyon**, *Die Reaktion zwischen Chlor und Ammoniak*. Die normale Rk. zwischen Chlor und Ammoniak verläuft, wie Vff. durch quantitative Bestimmung des gebildeten N und NCl_3 nachgewiesen haben, nach der Gleichung:

$$12NH_3 + 6Cl_2 = N_2 + NCl_3 + 9NH_4Cl.$$

Doch tritt dieselbe nur dann ein, wenn die angewandte Menge NH_3 sehr nahe der durch die Gleichung erforderten steht. Ist ein Überschufs an NH_3 vorhanden, so reagiert dieser mit Stickstofftrichlorid unter B. von N u. Ammoniumhypochlorit:

$$NCl_3 + NH_3 = N_2 + 3NH_4Cl \quad \text{und}$$
$$NCl_3 + 2NH_4OH + H_2O = 3NH_4ClO.$$

Ist zu wenig NH_3 vorhanden, so wirkt das gebildete NH_4Cl zum Teil auf das Chlor ein unter wenig oder gar keiner N-Entw. Das Volum des freiwerdenden N beträgt dann weniger als $^1/_6$ von dem des Chlors.

Von Interesse ist die Thatsache, dafs bei der besprochenen Rk. 6 Mol. Cl gleichzeitig mit 3 Mol. NH_3 reagieren müssen. Denn wenn die Befreiung des Stickstoffs durch Einw. von einem Teil Cl unabhängig wäre von der B. des NCl_3 durch einen anderen Teil, so würde das konstante Verhältnis von 1 Volum N zu 6 Volumen Cl unwahrscheinlich sein. Eine Erklärung würde sich ergeben unter der Annahme, dafs allen eine Zers. der Moleküle mit sich bringenden Rkk. eine Ionisierung der Teile dieser Moleküle vorhergeht. Dann würden die elementaren Moleküle in positive und negative Teile ionisiert werden können. Bei der Ionisierung vom NH_3 würde der Wasserstoff entweder positiv oder negativ werden. Diese Hypothese würde einer weiten Anwendung fähig sein. (Journ. Amer. Chem. Soc. **23**. 460 bis 463. Juli. [15/5.] Terre Haute. Ind.) FAHRENHORST.

G. Oddo, *Über die beiden Jodmonochloride.* Um die Isomerieverhältnisse der beiden bekannten *Jodmonochloride* aufzuklären, hat Vf. ihr Molekulargewicht in $POCl_3$, E. —1,782° [in der früheren Mitteilung (S. 159) ist versehentlich das Minuszeichen ausgelassen worden] zu bestimmen versucht. Das höher schm. stabilere Jodmonochlorid, F. 27,165°, verhielt sich dabei normal; sein Molekül entspricht daher in Lsg. der Formel JCl. Als Lösungsmittel lieferte es mit Jod Zahlen, die mit zunehmender, mit Tetrachlormethan Zahlen, die mit abnehmender Konzentration sich dem für seine Konstante nach der VAN'T HOFF'schen Formel aus seiner latenten Schmelzwärme berechneten Werte näherten. — In gleicher Weise das Molekulargewicht des isomeren Jodmonochlorids, F. 13,92°, zu ermitteln, gelang bisher nicht, und gedenkt Vf. seine Verss. im Winter wieder aufzunehmen. Doch ist wohl vorauszusetzen, dafs wenn schon das höher schm., so erst recht das niedriger schm. Isomere der einfachen Formel JCl in Lsg. entsprechen wird. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10**. II. 54—58. 11/8. Cagliari. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH.

G. Clausen Friend u. Edgar F. Smith, *Das Atomgewicht des Antimons.* Vff. haben früher das Atomgewicht des Molybdäns und Arsens durch Erhitzen von Natriummolybdat, bezw. Natriumpyroarsenat im HCl-Strom und Wägen des zurückbleibenden NaCl bestimmt. Dieselbe Methode haben sie nun auf Antimon angewandt, indem sie Kaliumantimonyltartrat im HCl-Strom erhitzten und aus dem Gewicht des rückständigen HCl das Atomgewicht berechneten. Sie benutzten einen kleinen Porzellantiegel, welcher, um Verluste durch Verspritzen zu vermeiden, in einen gröfseren gestellt wurde, dessen Deckel zwei Öffnungen besafs. Nach beendigter Einw. des HCl wurde die Hauptmenge der Kohle durch Erhitzen im O-Strom verbrannt, der Rückstand mit W. ausgelaugt u. die Lsg. des KCl in einer Platinschale abgedampft. Die mit reinstem Material ausgeführten Bestimmungen ergaben als mittleren Wert für das Atomgewicht des Antimons 120,353, bezogen auf O = 16.

Mit Barium- und Silberantimonyltartrat wurden keine befriedigenden Resultate erhalten. (Journ. Amer. Chem. Soc. **23**. 502—5. Juli. [8/6.] University of Pennsylvania. JOHN HARRISON Laboratory of Chemistry.) FAHRENHORST.

C. W. Volney, *Über die Zersetzung von Natriumnitrat durch Schwefelsäure.*

II. Nachdem der Verfasser schon früher (Journ. Amer. Chem. Soc. **13**. 246) die Bedingungen studiert hatte, unter denen HNO_3 aus einer Mischung von $NaNO_3$ und H_2SO_4 destilliert, hat er nun seine Unterss. auf den bei verschiedenen Destillationsperioden in der Retorte verbleibenden Rückstand ausgedehnt. Bei der Dest. unter 100° blieb neben unverändertem Nitrat ein dickes Öl zurück, welches beim Abkühlen zu Krystallen erstarrte. Um Zers. durch Luftfeuchtigkeit zu verhindern, wurden sie von anhaftender H_2SO_4 durch Filtration im Vakuum unter Abschlufs der atmosphärischen Luft befreit. Die Analyse gab Werte, welche annähernd auf Natriumtrisulfat, $NaH_3(SO_4)_2$ stimmten. Es geht also unter 100° die Zersetzung des Natriumnitrats nach der Gleichung vor sich:

$$NaNO_3 + 2H_2SO_4 = NaH_3(SO_4)_2 + HNO_3.$$

Steigt die Temperatur nicht über 100°, so tritt keine weitere Einw. ein.

Erhitzt man aber höher, so beginnt die zweite Periode der Dest., welche bei 121° beendigt ist. Der Rückstand besteht dann aus $NaHSO_4$, so dafs in dieser zweiten Phase der Prozefs vor sich geht nach der Gleichung:

$$NaH_3(SO_4)_2 + NaNO_3 = 2NaHSO_4 + HNO_3.$$

In der ersten Periode destilliert unzersetzte HNO_3, in der zweiten dagegen ist die Temperatur so hoch, dafs ein Teil der S. von der Zus. HNO_3 zers. wird unter B. von W. Die während dieser Phase übergehende Säure besitzt daher wechselnde Konzentration und wird zuweilen als das zweite Hydrat bezeichnet. (Journ. Amer. Chem. Soc. **23**. 489—92. Juli 1901. [20/12. 1900.] New-York.) Fahrenhorst.

C. Chabrié, *Beitrag zur Kenntnis des Cäsiums.* Die *Aufschliefsung des Pollux* bewirkt Vf. durch Eintragen des äufserst fein pulverisierten, bei 130° getrockneten Minerals in die 100fache Gewichtsmenge Flufssäure und Erhitzen der Fl., bis nahezu völlige Lsg. — etwa 1—2% bleiben ungel. — eingetreten ist. Die weitere Verarbeitung auf Cs_2CO_3 ist die übliche. — *Cäsiumsulfit*, Cs_2SO_3. Dargestellt durch dreistündiges Einleiten von trockenem SO_2 in eine sd. Lsg. von 7 g Cs_2CO_3 in 200 ccm 99%ig. A., Hinzufügen von 200 ccm der gleichen Cs_2CO_3-Lsg., dreistündiges Erhitzen der M. am Rückflufskühler, Abdestillieren des Alkohols und Trocknen des Salzes auf porösen Platten im Vakuum. Weifse, wasserfreie, in weniger als der Hälfte ihres Gewichts sd. W. l. Krystallm. ohne wägbare Mengen von Sulfat. Wird die Operation in wss. Lsg. ausgeführt, so enthält das Sulfit W. und Sulfat. — *Cäsiumbisulfit*, $CsHSO_3$. Dargestellt durch Sättigen einer alkoh. Cs_2CO_3-Lsg. mit SO_2. Weifse, in W. sll., in Alkohol wl. Krystalle. — *Cäsiumhyposulfit*, $Cs_2S_2O_3$. Dargestellt durch $^3/_4$stündiges Kochen einer Lsg. von 5 g Cs_2SO_3 in 20 ccm W. mit 5 g Schwefelblumen unter Ersatz des verdampfenden W. und Eindunsten des Filtrats im Vakuum über H_2SO_4. Kleine, in W. sll. Nadeln. — *Cäsiumhyposulfat*, $Cs_2S_2O_6$. Dargestellt durch Vermischen nicht über 60° h. Lsgg. von Cs_2SO_4 und BaS_2O_6 und Eindunsten des Filtrats im Vakuum. Grofse, farblose, durchsichtige, in W. sll., hexagonale Tafeln. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 295—97. [29/7.*].) Düsterbehn.

Léon Guillet, *Zur Kenntnis der Legierungen von Aluminium und Molybdän.* Vf. hat die Zus. der bei der Reduktion der Molybdänsäure mittels Al neben den Krystallen AlMo, Al_2Mo u. Al_7Mo entstehenden Metallkörner (vgl. S. 89; an Stelle von Al_4Mo ist Al_3Mo zu setzen, wie Vf. in einer Fufsnote mitteilt) bestimmt, indem er die Körner zerrieb, mit sehr verd. HCl behandelte und die krystallinischen Rückstände in einer CO_2-Atmosphäre trocknete. Bei der Reduktion der Molybdänsäure wurde entweder gekörntes Al oder Aluminiumpulver verwendet; die Resultate waren in den beiden Fällen durchaus verschieden. — Das Metallkorn, welches bei der theoretisch zur Verb. Al_2Mo führenden Rk. entstand, lieferte bei der Behandlung mit

verd. HCl einen krystallinischen Rückstand von der bereits (l. c.) bekannten Zus. AlMo. Das in der theoretisch zur Verb. AlMo führenden Rk. unter Verwendung von gekörntem Al gewonnene Metallkorn lieferte Krystalle von der Zus. Al_2Mo. Gemische von der Zus. $AlMo_2$, bei denen Aluminiumpulver zur Verwendung kam, lieferten ein krystallinisches Metallkorn, welches von verd. HCl nicht angegriffen wurde und der Formel $AlMo_4$ entsprechend zusammengesetzt war. Das der Formel $AlMo_8$ entsprechende Gemisch lieferte bei Benutzung von Aluminiumpulver ein aus gut ausgebildeten, kleinen Krystallen bestehendes Metallkorn, welches mit verd. HCl nicht reagierte und anscheinend die Zus. $AlMo_{20}$ besaſs. Eine groſse Zahl von Rkk. führte zu krystallinischen Rückständen, die wahrscheinlich aus mehreren Verbb. bestanden, deren Trennung indessen nicht gelang. — Bei Verwendung des sog. Thermitaluminiums erhielt Vf. keine anderen Verbb., als die bereits erwähnten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 291—93. [29/7.*].) Düsterbehn.

Camille Matignon, *Über das Neodymchlorid.* Das Neodymchlorid, $NdCl_3 \cdot 6H_2O$, stellt groſse, rosafarbene, klinorhombische, zerflieſsliche Krystalle, $D_4^{16,5}$. 2,282, dar, sll. in W.; 100 Tle. W. l. bei 13° 246,2 Tle. wasserhaltiges, bezw. 98,7 Tle. wasserfreies Chlorid, 100 Tle. dieser Lsg. enthalten 49,6 Tle. wasserfreies, bezw. 71,1 Tle. wasserhaltiges Salz; 100 Tle. W. l. bei 100° 511,6 Tle. wasserhaltiges, bezw. 140,4 Tle. wasserfreies Salz, 100 Tle. dieser Lsg. enthalten 58,4 Tle. wasserfreies, bezw. 83,6 Tle. wasserhaltiges Salz. Die bei 13° gesättigte Lsg. besitzt die D_4^{15}. 1,741. Das Chlorid l. sich in W. unter Wärmeentw., und zwar beträgt die Lösungswärme bei 14°: $NdCl_3 \cdot 6H_2O$ (fest) + Aq. = $NdCl_3$ (gel.) + 7,60 Cal. Die konz. Neodymchloridlsg. besitzt die Fähigkeit, Didymoxalat und die unl. Oxalate der übrigen seltenen Erden zu l. und beim Erkalten der Lsg. Krystalle der Oxalochloride abzuscheiden. Das Neodymchlorid läſst sich auf gewöhnliche Weise nicht ohne Bildung von Oxychlorid trocknen, wohl aber, wenn man es in einem trockenen HCl-Strom erhitzt; bei 105° verliert es langsam 5 Mol. W. u. geht in das *Monohydrat*, $NdCl_3 \cdot H_2O$, über, welches seinerseits das letzte Mol. W. erst oberhalb 160° abgiebt. Auf diese Weise läſst sich das *wasserfreie Neodymchlorid* sehr bequem aus dem Hydrat darstellen.

Das wasserfreie Salz ist ein rosafarbenes, äuſserst hygroskopisches, in absolutem A. ll. Pulver, welches bei Rotglut schm. und beim Erkalten der Schmelze in eine durchscheinende Krystallm. übergeht. Es ist bei 1000—1100° nicht merklich flüchtig, zischt, in k. W. geworfen, wie rotglühendes Eisen und entwickelt bei 16°: $NdCl_3$ + Aq. = $NdCl_3$ (gel.) + 34,6 Cal. Aus den beiden thermochemischen Gleichungen ergiebt sich die Bildungswärme des wasserhaltigen Salzes aus dem wasserfreien Salz: $NdCl_3$ (fest) + $6H_2O$ (fest) = $NdCl_3$ + $6H_2O$ (fest) zu +18,8 Cal. — Die Bestimmung der Siedepunktserhöhung einer alkoh. Lsg. u. der Gefrierpunktserniedrigung einer wss. Lsg. des Salzes ergab Werte, die für die Formel $NdCl_3$ sprechen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 289—91. [29/7.*].) Düsterbehn.

Jean Sterba, *Krystallisation des Ceroxyds.* Vf. hat Ceroxyd mit Borax (vgl. Nordenskjöld, Pogg. Ann. **114**. 616), NaCl und $KHSO_4$ zusammengeschmolzen und auf diese Weise bei verschiedenen Temperaturen Krystallisationen von Ceroxyd erzielt. Durch achtstündiges Erhitzen eines Gemisches aus 5 Tln. NaCl und 1 Tl. amorphem Ceroxyd, Waschen des Prod. mit W. und HNO_3 wurden schneeweiſse, optisch-inaktive Kubooktaëder von der D^{17}. 7,314 erhalten. Elfstündiges Erhitzen des Oxyds mit der halben Gewichtsmenge Borax und Waschen des Prod. mit W. und HCl führte zu gut ausgebildeten, den vorigen völlig gleichenden, isotropen Krystallen von der D. 7,415. Durch 24stündiges Erhitzen von 14 Tln. Ceroxyd mit 20 Tln. Kaliumbisulfat bis zur völligen Austreibung der H_2SO_4, Waschen des Prod. mit HCl, verd. Kalilauge und wiederum mit HCl wurden kleine, durchscheinende,

gleichfalls isotrope Würfel von der D. 7,995 gewonnen. In einem Fall war das krystallinische Oxyd olivgrün gefärbt, was durch einen geringen Ferrosalzgehalt seine Erklärung fand. Die Verss., das Oxyd im Knallgasgebläse oder im MOISSAN'schen Ofen zu schm. und dadurch zur Krystallisation zu bringen, verliefen ergebnislos. Im ersteren Fall schmolz das Oxyd nicht, im letzteren Fall trat stets eine Verunreinigung, bezw. eine Verb. mit Kohlenstoff, Kalk oder Magnesia ein. Die chemischen Eigenschaften des krystallinischen Ceroxyds gleichen denen des amorphen Oxyds; das krystallinische Oxyd verbindet sich nicht mit H_2SO_4 und wird durch keine Fl. angegriffen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 294—95. [29/7.*].) DÜSTERBEHN.

S. W. Young, *Studien über Stannosalzlösungen. III.* (Forsetzung von C. **1901**. I. 1141.) Teil I. Der Verlauf der Reaktion zwischen Stannochlorid und Sauerstoff. Die Reaktion kann, wie schon mitgeteilt, nach einer der folgenden Gleichungen verlaufen:

$$\text{I.}\quad SnCl_2 + 2HCl + O = SnCl_4 + H_2O;$$
$$\text{II.}\quad SnCl_2 + 3H_2O + O = Sn(OH)_4 + 2HCl.$$

Würde nun nach I. zuerst $SnCl_4$ entstehen, so würde dieses sekundär langsam hydrolysiert werden, und es müſste infolge der dabei gebildeten HCl die Leitfähigkeit der Lsg. nach vollendeter Oxydation noch eine Zeitlang zunehmen. Um eine Entscheidung zwischen beiden Gleichungen zu treffen, hat Vf. die Leitfähigkeit frisch oxydierter Stannochloridlsgg. nach verschiedenen Zeiträumen bestimmt. Als Oxydationsmittel benutzte er auſser freiem O noch Kaliumbichromat, $FeCl_3$, H_2O_2 und Natriumhypochlorit. In allen Fällen ergab sich ein Anwachsen der Leitfähigkeit mit der Zeit, welches im allgemeinen für konzentriertere HCl-Lsgg. gröſser war als für weniger konzentrierte. Es geht also die Oxydation des Stannochlorids zweifellos nach Gleichung I. vor sich, indem dann sekundär das gebildete Stannichlorid hydrolysiert wird nach der Gleichung:

$$SnCl_4 + 4H_2O = Sn(OH)_4 + 4HCl.$$

Es bestätigt sich auch in diesem Fall die OSTWALD'sche Regel, daſs „wo bei einer Rk. ein intermediäres Prod. gebildet werden kann, ein solches auch entsteht".

Teil II. Die kinetischen Verhältnisse der Reaktion zwischen Stannochlorid und Sauerstoff. Da, wie nachgewiesen, HCl in die Rk. eintritt u. nicht, wie früher (l. c.) angenommen, katalytisch oder hydrolytisch wirkt, berechnet Vf. für die Reaktionsgeschwindigkeit die Formel:

$$\frac{dx}{dT} = K(A-x)^m(B-x+\Phi[x])^n \quad (1.),$$

worin A die Anfangskonzentration des $SnCl_2$, B die der HCl ist. Der wahrscheinlichste Wert für m ist 1, für n 2. Der Wert der Funktion Φ hängt von dem Betrag der Hydrolyse des $SnCl_4$ in HCl-Lsg. verschiedener Konzentrationen ab und folgt einem komplizierten Gesetz. Im einfachsten Fall, wenn nämlich die primäre Rk. langsam, die sekundäre sehr schnell vor sich geht, wird $\Phi = 2$, und Gleichung 1. wird dann zu:

$$\frac{dx}{dT} = K(A-x)^m(B+x)^n \quad (2.).$$

Im gegenwärtigen Fall der Rk. zwischen $SnCl_2$ und O trifft diese Gleichung nicht zu, doch sind sehr wohl Rkk. denkbar, wo dies der Fall ist. So ist sie gebraucht zur Formulierung von katalytischen Rkk., wenn eins der Prodd. ein Katalysator ist, wie bei der Verseifung von Methylacetat. Eine derartige katalytische Rk. ist also identisch mit der in Frage stehenden. Es erhält daher die Rk. zwischen $SnCl_2$ u. O Bedeutung mit Rücksicht auf die Annahme, daſs bei katalytischen Rkk.

das katalytische Agens mit in Rk. tritt und nur so schnell regeneriert wird, daſs wir seine intermediäre Umwandlung nicht bemerken. Ginge im vorliegenden Fall die Hydrolyse des Zinnchlorids sehr schnell vor sich, so würden wir den Einfluſs des HCl ganz als katalytisch betrachten. Es kann daher Gleichung (2.) auch auf Rkk. angewandt werden, in denen ein katalytischer Einfluſs nicht vorhanden ist, u. auch im letzteren Falle kann bei passender Wahl von A und B ein Maximum für $\frac{dx}{dT}$ eintreten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 450—60. Juli. [20/3.] Stanford. Univ.)

Fahrenhorst.

Marcel Guichard, *Untersuchungen über die Oxyde, Sulfide und Jodide des Molybdäns.* Es handelt sich um eine zusammenhängende, ausführliche Darst. der vom Vf. im Laufe der letzten Jahre auf Grund experimenteller Verss. gewonnenen Resultate, über die zum gröſsten Teil bereits im C. referiert worden ist. Die Abhandlung zerfällt in drei Hauptabschnitte: 1. Oxyde, — 2. Sulfide, — 3. Jodide des Mo. — 1. Oxyde des Mo (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 26. 105; **129**. 722; **131**. 389. 419. 998; C. **97**. II. 407. 470; **99**. II. 1095; **1900**. II. 662. 663; **1901**. I. 165; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 188; C. **1901**. I. 665). Bezüglich der Einw. von Salzsäure auf das *blaue Oxyd* ist noch folgendes zu bemerken: Eine genügend konz. Lsg. des blauen Oxyds wird durch 4%ig. HCl teilweise, durch 20%ig. HCl völlig gefällt; durch HCl von noch stärkerer Konzentration wird die Fl. erst gelb, dann grün. Die Wirkung der verd. HCl ist eine rein physikalische. Mit steigender Konzentration der HCl wird das blaue Oxyd im Sinne der Gleichung:

$$MoO_2 \cdot 4MoO_3 + 4HCl = MoO_2 \cdot 4HCl + 4MoO_3$$

in Molybdäntetrachlorid und Molybdänsäureanhydrid zers. Das Tetrachlorid ist in wss. Lsg. rotgelb, in stark konz. HCl grün gefärbt. Wird diese grüne Lsg. verd., so färbt sie sich rot, dann hellgelb u. schlieſslich blau. Es findet hier eine Umkehrung der ersteren Rk. statt:

$$4MoO_3 + MoO_2 \cdot 4HCl = MoO_2 \cdot 4MoO_3 + 4HCl.$$

Man muſs annehmen, daſs in stark salzsaurer Lsg. die HCl die Molybdänsäure aus ihrer Verb. mit dem Molybdändioxyd verdrängt, und daſs beim Verdünnen der Lsg. die Molybdänsäure wiederum die HCl ersetzt. — Die H_2SO_4 wirkt ebenso, die HNO_3 oxydiert das blaue Oxyd rasch zu MoO_3.

2. Sulfide des Mo (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 1239; **130**. 137; C. **1900**. I. 246. 400). Das *krystallinische Molybdändisulfid*, MoS_2, besitzt die D^{14}. 4,80, das *amorphe Molybdändisulfid* die D^{14}. 4,88. Das Molybdändisulfid kann durch Einw. von Schwefeldämpfen, selbst unter Druck, nicht in das Trisulfid, MoS_3, verwandelt werden. — Es ist unmöglich, das *Molybdänsesquisulfid*, Mo_2S_3, durch Reduktion des Disulfids mittels H darzustellen. — *Geschmolzenes metallisches Molybdän* läſst sich sehr leicht durch 5 Min. langes Erhitzen von Molybdänit im Moissan'schen Ofen mittels eines Stromes von 900 Amp. und 50 Volt darstellen. Das Metall enthält keine anderen Verunreinigungen als ein wenig Eisen. — Es folgen Angaben über die analytischen Methoden.

3. Jodide des Mo: Die Verss., ein wasserfreies Jodid durch Eindampfen der Lsg. des Dioxyds in HJ darzustellen, miſslangen, indem teilweise Oxydation eintrat. — Durch Überleiten von HJ-Gas über Molybdänpentachlorid bei einer allmählich auf Dunkelrotglut gesteigerten Temperatur u. Waschen des Prod. mit CS_2 gewinnt man das *Molybdändijodid*, MoJ_2, braunes, nicht schmelzbares und nicht flüchtiges, luftbeständiges Pulver, unl. in W. und A., D. 4,3, oxydiert sich beim Erhitzen auf 250° sehr leicht, unter Umständen unter Glüherscheinungen. Bei der Einw. von überhitztem Wasserdampf entwickelt sich HJ und H; das entstehende Oxyd scheint

blaues Oxyd zu enthalten. — Durch Einw. von flüssigem HJ-Gas auf Molybdänpentachlorid unter Druck erhielt Vf. einen schwarzen, in W. wl., krystallinischen Körper, der bereits gegen 100° Jod verlor u. in das Dijodid überging. Wahrscheinlich lag in ihm das *Molybdäntetrajodid*, MoJ_4, vor, doch gelang es nicht, dasselbe frei von Chlor und Sauerstoff zu erhalten.

Aus den Schlufsfolgerungen ist noch folgendes hervorzuheben: Die Entwässerung des blauen Oxyds sowohl, wie die des Sesquioxyhydrats führte nicht zur B. eines neuen wasserfreien Oxyds. Das Mo bildet in Form der Hydrate zwei saure Oxyde ($Mo_2O_7 \cdot 5H_2O$, $MoO_3 \cdot nH_2O$), zwei basische Oxyde ($MoO_2 \cdot 2H_2O$, $Mo_2O_3 \cdot 3H_2O$) und ein salzartiges Oxyd ($MoO_2 \cdot 4MoO_3 \cdot 6H_2O$). Von diesen fünf Oxyden existieren nur zwei, und zwar MoO_2 und MoO_3, als Anhydride. (Ann. Chim. Phys. [7] **23**. 498—574. August.) Düsterbehn.

Organische Chemie.

William A. Noyes und **R. R. Warfel**, *Die Siedepunktskurve für Mischungen von Äthylalkohol und Wasser*. Aus den Resultaten von Le Bel, welcher einen 98%igen A. durch fraktionierte Dest. zerlegen konnte in einen Rückstand von 99,5%igem A. und ein Destillat von 97,4%igem A., folgt, dafs absoluter A. höher sieden mufs, als schwach verdünnter, doch ist dies experimentell noch niemals nachgewiesen durch direkte Bestimmung. Vff. haben nun den Kp. von 0,5—100%igem A. unter Anwendung des Jones'schen App. (Amer. Chem. J. **19**. 581) bestimmt. Von 100—64% benutzten sie ein in $^1/_{100}$° geteilten Beckmann-Thermometer, von 64—0% ein in $^1/_{10}$° geteilten Green-Thermometer. Die Werte wurden auf den Normaldruck von 760 mm reduziert, nachdem durch besondere Bestimmungen gefunden war, dafs jede Druckdifferenz von 1 mm eine Veränderung des Kp. um 0,0333° hervorbringt. Die schliefslichen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Sie zeigen, dafs das Minimum des Kp. bei einem A. von 96 Gewichtsprozenten liegt.

Prozente A.	Kp. Grade	Prozente A.	Kp. Grade	Prozente A.	Kp. Grade	Prozente A.	Kp. Grade
100,0	78,300	92,5	78,241	78,0	79,214	26,0	85,41
99,5	78,270	92,0	78,259	77,0	79,354	22,0	86,11
99,0	78,243	91,0	78,270	76,0	79,404	20,0	87,32
98,5	78,222	90,0	78,323	75,0	79,505	18,0	87,92
98,0	78,205	89,0	78,385	73,0	79,683	13,0	90,02
97,5	78,191	88,0	78,445	71,0	79,862	10,0	91,80
97,0	78,181	87,0	78,530	69,0	80,042	8,0	93,10
96,5	78,179	86,0	78,575	67,0	80,237	7,0	93,73
96,0	**78,174**	85,0	78,645	65,0	80,438	5,5	94,84
95,5	78,176	84,0	78,723	63,0	80,642	4,5	95,63
95,0	78,177	83,0	78,806	55,0	81,77	3,0	97,11
94,5	78,186	82,0	78,879	48,0	82,43	2,0	98,05
94,0	78,195	81,0	78,968	37,0	83,76	1,5	98,55
93,5	78,211	80,0	79,050	35,0	83,87	1,0	98,95
93,0	78,227	79,0	79,133	29,0	84,86	0,5	99,65

Vff. stellen die Resultate noch in einer Kurve dar. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 463—68. Juli. [1/6.] Terre haute. Rose Polytechnic Institute.) Fahrenhorst.

Marcel Guerbet, *Einwirkung des Äthylalkohols auf Bariumäthylat; Synthese des normalen Butylalkohols*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 511. 1002; **132**. 207.

685; C. **99**. I. 728. 1103; **1901**. I. 502. 728.) Die Einw. von Äthylalkohol auf sein Na-Derivat bei 210° führt nicht zum n. Butylalkohol, wie zu erwarten wäre, sondern zur B. von *Äthylen*. Erhitzt man dagegen eine nach den Angaben BERTHELOT's (Ann. Chim. Phys. [4] **30**. 142) dargestellte konz. Lsg. von Bariumäthylat in absol. A. dreimal 24 Stdn. lang im Rohr auf 230—240°, so bildet sich neben Äthylen, H, Essigsäure und CO_2 eine geringe Menge von *n. Butylalkohol*. — Die Rk.:

$$C_nH_{2n+1}ONa + C_nH_{2n+1}OH = C_{2n}H_{2n+1}OH + NaOH$$

scheint demnach um so leichter vor sich zu gehen, je höher das Molekulargewicht des verwendeten Alkohols ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 300—2. [29/7.*].)

DÜSTERBEHN.

L. Maquenne u. **Gab. Bertrand**, *Über die aktiven Erythrite*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 740—43. 5/8. — C. **1901**. II. 179.) DÜSTERBEHN.

L. Maquenne u. **Gab. Bertrand**, *Über den racemischen Erythrit*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 743—45. 5/8. — C. **1901**. II. 269.) DÜSTERBEHN.

Victor Grignard, *Über gemischte Organomagnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen von Säuren, Alkoholen und Kohlenwasserstoffen*. Vf. hat seine Unterss. über Organomagnesiumverbb. (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1322; **132**. 336. 558; Bull. Soc. Chim. Paris **25**. 497; C. **1900**. II. 33; **1901**. I. 612. 820. 1321; TISSIER und GRIGNARD, C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 683. 835. 1182; C. **1901**. I. 930. 999. 1357) fortgesetzt u. ist zu folgenden neuen Resultaten gekommen. Die Organomagnesiumverbindungen RMgJ und RMgBr, wie sie durch Einw. von Mg auf Halogenalkyl in wasserfreiem Ä. gewonnen werden, enthalten Krystalläther. Hiervon durch mehrtägiges Erhitzen im Vakuum auf 150° befreit, bilden sie eine graue M., die sich an der Luft stark erwärmt und heftig auf W. reagiert, ohne sich aber zu entzünden, und die in wasserfreiem Ä. nicht mehr löslich ist. Beim Erhitzen zersetzen sich die Verbb.: $MgCH_3J$ bei 255°, MgC_2H_5Br von 200—300° unter B. von Äthan und Äthylen.

Leitet man in die äth. Lsg. einer Organomagnesiumverb. CO_2 ein und zersetzt den gebildeten Nd. mit Eis und verd. H_2SO_4, so erhält man nach den Gleichungen:

$$RMgBr + CO_2 = R\cdot CO\cdot OMgBr,$$
$$R\cdot CO\cdot OMgBr + H_2O = RCO_2H + MgBrOH$$

die entsprechende S. Vf. hat nach diesem Verf. Essigsäure, Isovaleriansäure und Isocapronsäure dargestellt, letztere mit 55% Ausbeute.

Durch Einw. der Organomagnesiumverbb. auf Aldehyde erhält man im allgemeinen **sekundäre Alkohole**. Vf. hat Acetaldehyd, Valeraldehyd, Crotonaldehyd, Methyläthylakroleïn, Citronellal, Citral, Benzaldehyd und Furfurol in Rk. gebracht. Hierüber ist teilweise schon (l. c.) berichtet worden. Dargestellt sind folgende sekundäre Alkohole. *Isopropylalkohol* aus Acetaldehyd u. $MgCH_3J$ (Ausbeute 67%). — *Diisobutylcarbinol*, $\frac{CH_3}{CH_3}>CH\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot CH<\frac{CH_3}{CH_3}$, aus Isovaleraldehyd u. Mg-Isobutylbromid (Ausbeute 55%). D^0. 0,8237, $D^{12}{}_4$. 0,8155. $n_D{}^{12}$ = 1,428 29. Kp_{750}. 172—174°, Kp_{87}. 113—115°. Essigester: Fl. von fruchtartigem Geruch, Kp_{84}. 122—123°, Kp_{750}. 183°. — *Pentenol-2,4*, $CH_3\cdot CH:CH\cdot CHOH\cdot CH_3$, aus Crotonaldehyd und $MgCH_3J$. Kp_{150}. 79—80°, Kp_{785}. 120—122°. D^0. 0,8506, $D^{9,4}{}_4$. 0,8428. $n_D{}^{9,4}$ = 1,433 62. Essigester: Fl., Kp_{751}. 136—137°. — *Methyl-3-hexen-3-ol-2*, $CH_3\cdot CHOH\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_2\cdot CH_3$, aus Methyläthylakroleïn und $MgCH_3J$ (Ausbeute 65%). Kp_{55}. 89°. D^0. 0,8768, $D^{9,5}{}_4$. 0,8678. $n_D{}^{9,5}$ = 1,448 74. Essigester: Fl., Kp_{44}. 95—97°. — *Methyl-2-okten-6-ol-5*, $CH_3\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CH:CH\cdot CH_3$, aus Crotonaldehyd und Mg-Isoamylbromid (Ausbeute 45%). Kp_{11}. 89—91°. D^0.

0,8600, D^0_4. 0,8539. n_D^9 = 1,447 13. Essigester: Fl., Kp_{13}. 96—98°. — *Dimethyl-2,6-deken-2-ol-8*, $CH_3 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_3$, aus Citronellal u. Mg-Äthylbromid (Ausbeute 65—70°/₀). Fl. von angenehmem, citronenartigem Geruch. Kp_8. 113—116°. D^0. 0,8740, $D^{12,3}_4$. 0,8655. $n_D^{12,3}$ = 1,461 23. Essigester: Fl., Kp_8. 120—123°.

Phenylmethylcarbinol und *Phenyläthylcarbinol* aus Benzaldehyd und $MgCH_3J$, bezw. MgC_2H_5Br (Ausbeute 78°/₀). — *Phenylpropylcarbinol*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, aus Benzaldehyd und Mg-Propylbromid. Kp_{10}. 113—115°. D^0. 0,997, $D^{13,7}_4$. 0,9861. $n_D^{13,7}$ = 1,519 14. Essigester: Fl., Kp_8. 117—118°. — *Phenylisopropylcarbinol*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH(CH_3)_2$, aus Benzaldehyd und Mg-Isopropyljodid (Ausbeute 51°/₀). Kp_{15}. 112—113°. D^0. 0,9986, $D^{13,7}_4$. 0,9869. $n_D^{13,7}$ = 1,519 32. Essigester: Fl., Kp_{20}. 122—125°. — *Phenylisobutylcarbinol*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, aus Benzaldehyd u. Mg-Isobutylbromid. Kp_9. 122°. D^0. 0,9726, $D^{17,6}_4$. 0,9597. $n_D^{17,6}$ = 1,507 98. Essigester: Fl., Kp_9. 125—126°. — *Phenylisoamylcarbinol*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, aus Benzaldehyd und Mg-Isoamylbromid (Ausbeute 56°/₀). Kp_8. 132°. D^0. 0,9674, $D^{18,5}_4$. 0,9536. $n_D^{18,5}$ = 1,507 14. Essigester: Fl., Kp_9. 137 bis 139°. — *Isoamylfurfurcarbinol*,

$$\begin{array}{l} CH\text{——}CH \\ \| \qquad\quad \| \\ CH \cdot O \cdot C \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_3 \end{array}$$

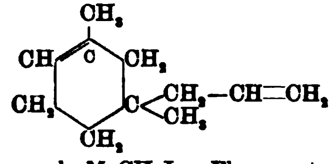
aus Furfurol und Mg-Isoamylbromid (Ausbeute 43°/₀). Fl. von schwachem, nicht an Furfurol erinnerndem Geruch, Kp_8. 110°, Kp_{14}. 118°. D^0. 0,9998, D^{12}_4. 0,9882. n_D^{12} = 1,479 39. Essigester: Stark riechende, sich schnell gelb färbende Fl., Kp_{14}. 123—124°. — Mg-Benzylbromid reagiert mit Aldehyden nicht in analoger Weise, vielmehr bildet sich hierbei nur Dibenzyl.

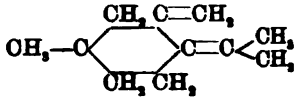
Auf Ketone reagieren die Organomagnesiumverbb. im allgemeinen unter B. von tertiären Alkoholen. Untersucht ist die Einw. von Aceton, Mesityloxyd, synthetischem Methylheptenon, Acetophenon, Benzylidenaceton, α- u. β-Naphtylmethylketon, Pulegon, Menthon. Folgende tertiäre Alkohole sind gewonnen worden. *Trimethylcarbinol*, $(CH_3)_3COH$, aus Aceton und $MgCH_3J$ (Ausbeute 70°/₀). — *Pentamethyläthanol*, $(CH_3)_3C \cdot COH{<}(CH_3)_2$, entsteht aus Aceton und Mg-Tertiärbutyljodid, doch nur in sehr schlechter Ausbeute und in Form seines Hydrats. — *Dimethylisoamylcarbinol*, $CH_3 \cdot C(CH_3)OH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, aus Aceton und Mg-Isoamylbromid (Ausbeute 46°/₀). Kp_{756}. 150—153°. D^0. 0,8203, $D^{11,4}_4$. 0,8115. $n_D^{11,4}$ = 1,424 28. Essigester riecht nach Cedernholz, Kp_{745}. 171—173°. — *Phenyldimethylcarbinol*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2OH$, aus Acetophenon u. $MgCH_3J$ (Ausbeute 65°/₀). Kleine Prismen, F. 23°, Kp_8. 91°. — *Benzyldimethylcarbinol*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2OH$, aus Aceton und Mg-Benzylbromid (Ausbeute 33°/₀). (Daneben entsteht Dibenzyl.) Weiße, butterartige Masse, F. 0°, Kp_{10}. 103—105°. D^0. 0,9960, $D^{13,7}_4$. 0,9822. $n_D^{13,7}$ = 1,519 50. — *α-Naphtyldimethylcarbinol*, $C_{10}H_7 \cdot C(CH_3)_2OH$, aus α-Naphtylmethylketon u. $MgCH_3J$ (Ausbeute fast theoretisch). Nadeln (aus Lg.), F. 80°, Kp_9. 159—161°. Ll. in Ä., CH_3OH, A., Bz., Essigester, wl. in Lg.

Auf Ester einbasischer SS. reagieren die Organomagnesiumverbb. gleichfalls im allgemeinen unter B. von Alkoholen, u. zwar liefert Ameisenester sekundäre, alle übrigen Ester tertiäre Alkohole. Vf. hat die Einw. von Ameisenester, Essigester u. Methylbenzoat untersucht u. folgende Alkohole erhalten: *Diäthylcarbinol*, $(C_2H_5)_2 \cdot CHOH$, aus Ameisenester und MgC_2H_5Br (Ausbeute 73°/₀). Kp_{749}. 114—115°. D^0. 0,8391, $D^{14,7}_4$. 0,8271. $n_D^{14,7}$ = 1,412 43. — *Diisoamylcarbinol*, $[CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2CHOH$, aus Ameisenester und Mg-Isoamylbromid und Verseifung des zunächst gebildeten Ameisensäureesters. Kp_9. 105°. D^0. 0,840, $D^{12,6}_4$. 0,8305. $n_D^{12,6}$ = 1,438 01. — *Diisobutylcarbinol*, $[CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2]_2CHOH$, aus Ameisenester und Mg-Isobutylbromid und Verseifung des zunächst gebildeten Ameisensäureesters. — *Trimethylcarbinol*, $(CH_3)_3COH$, aus Methylacetat und $MgCH_3J$ (Ausbeute 82°/₀). —

Methyldiisoamylcarbinol, $[CH_3\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2]_2C(CH_3)OH$, aus Essigester und Mg-Isoamylbromid (Ausbeute 45%). Kp_{10}. 108—109°. D^0. 0,847, $D^{12,3}{}_4$. 0,8373. $n_D{}^{12,3}$ = 1,442 53. Essigester: Fl., Kp_{18}. 120°. $D^{14,9}{}_4$. 0,864. $n_D{}^{14,9}$ = 1,431 91. — *Phenyldimethylcarbinol*, $C_6H_5\cdot C(CH_3)OH\cdot CH_3$, aus Methylbenzoat und $MgCH_3J$ (Ausbeute 78%).

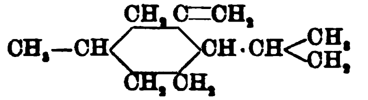
Bei vielen der angeführten Rkk. entstehen teils als Nebenprodd., teils als Hauptreaktionsprodd. KW-stoffe, dadurch, daß die zunächst gebildeten Alkohole H_2O abspalten. Folgende Kohlenwasserstoffe sind derart, sowie aus bereits beschriebenen Alkoholen mit Essigsäureanhydrid, erhalten worden. *Dimethyl-2,4-pentadien-2,4*, $CH_3\cdot C(CH_3):CH\cdot C(CH_3):CH_2$, aus Mesityloxyd und $MgCH_3Br$ (Ausbeute 70%). Kp_{760}. 92—93°. D^0. 0,7595, $D^{12}{}_4$. 0,7490. $n_D{}^{12}$ = 1,446 84. Tetrabromid: Unbeständige, nicht krystallisierende Fl. Dibromhydrat: Fl., Kp_7. 83—84°. Bei der Einw. von 80%iger H_2SO_4 wird der KW-stoff in eine dimere Verb. $(C_7H_{12})_2$ verwandelt, Kp_{12}. 98—100°. D^0. 0,8869, $D^{10}{}_4$. 0,8706. $n_D{}^{10}$ = 1,484 83. — *Dimethyl-2,6-heptadien-4,6*, $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):CH_2$, aus synthetischem Methylheptenon u. $MgCH_3J$. Kp_{765}. 143—145°. $D^{10}{}_4$. 0,7648. $n_D{}^{10}$ = 1,462 02. Dibromhydrat: Kp_{10}. 110—112° unter geringer Zersetzung. — *Dimethyl-2,6-nonatrien-2,6,8*, $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH:CH_2$, aus Citral und $MgCH_3J$. Flüssigkeit von angenehmem Citronengeruch. Kp_{760}. 195—197° unter Zersetzung, Kp_9. 76—78°. D^0. 0,8215, $D^{11,3}{}_4$. 0,814. $n_D{}^{11,3}$ = 1,486 86. Bei der Einwirkung von HBr bilden sich zwei oder mehr isomere Tribromhydrate, teils fest, teils flüssig. 80%ige H_2SO_4 bildet einen cyklischen, isomeren KW-stoff von terpentinartigem Geruch; Kp_9. 67 bis 69°, Kp_{741}. 183—185°. D^0. 0,8525, $D^{9,9}{}_4$. 0,8450. $n_D{}^{9,9}$ = 1,472 81. Dibromhydrat: Kp_{10}. 130—135°. Dieser cyklische KW-stoff erwies sich als identisch mit einem von TIEMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 693; C. **96**. I. 921) aus Homolinalool durch Wasserabspaltung gewonnenen, aber nicht näher untersuchten KW-stoff $C_{11}H_{18}$, seine Konstitution entspricht wahrscheinlich der Formel I. *Methen-3-terpen-4,8* (II.) aus

I. 

II. 

Pulegon und $MgCH_3J$. Fl. von terpenartigem Geruch. Kp_9. 64—65°, Kp_{744}. 177—179°. D^0. 0,8518, $D^{8,9}{}_4$. 0,8479. $n_D{}^{8,9}$ = 1,478 60. Er giebt ein Gemisch von Dibromid und Tetrabromid. Bromhydrat: Fl. — *Methen-3-menthan* (siehe nebenstehende Formel III.) aus Menthon u. $MgCH_3J$. Kp_{10}. 72—74°. D^0. 0,8452, $D^{19,6}{}_4$. 0,8371. $n_D{}^{19,6}$ = 1,465 10. — *Trimethyl-2,5,8-nonen-5*, $CH_3\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$, aus Methyldiisoamylcarbinol, Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat. Kp_9. 74—76°. D^0. 0,7768, $D^{12,3}{}_4$. 0,7678. $n_D{}^{12,3}$ = 1,435 21. —

III.



Phenylmethoäthen, $C_6H_5\cdot C(CH_3):CH_2$, aus Phenyldimethylcarbinol und Essigsäureanhydrid. Kp_{128}. 106°, Kp_{748}. 158—160° (nicht, wie früher angegeben, Kp_9. 158—160°). $D^{9,6}{}_4$. 0,9165. $n_D{}^{9,6}$ = 1,542 07. Dibromid: Fl., Kp_7. 111—114° unter starker Zers. — Durch Erhitzen mit konz. HCl im Autoklaven entsteht *Bisphenylmethoäthen*, $(C_9H_{10})_2$, trikline Prismen, F. 52—53°, Kp_8. 158—159°. — *Phenyl-1-methyl-2-propen*, $C_6H_5\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH_3$, aus Benzyldimethylcarbinol u. Essigsäureanhydrid. Kp_{11}. 76—77°, Kp_{748}. 183—185°. D^0. 0,9298. Dibromid: Fl. Dieser KW-stoff ist schon von PERKIN (J. Chem. Soc. London **35**. 138; C. **79**. 375), FITTIG u. JAYNE (LIEBIG's Ann. **216**. 117; C. **83**. 403) und von LIEBMANN (LIEBIG's Ann. **255**. 274; C. **90**. I. 525)

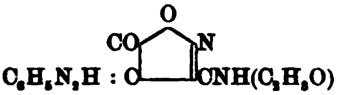
auf anderen Wegen dargestellt worden. — *Phenyl-1-methyl-3-butadien-1,3*, C_6H_5·CH : CH·C(CH_3) : CH_2, aus Benzylidenaceton und $MgCH_3J$ und nachherige Behandlung mit Essigsäureanhydrid. Krystalle, F. 27°, Kp_{16}. 115°. Polymerisiert sich sehr leicht. — *α-Naphtylmethoäthen*, $C_{10}H_7$·C(CH_3) : CH_2, aus α-Naphtyldimethylcarbinol u. Essigsäureanhydrid. Kp_{9}. 125°. D^0. 1,0208, D^0_4. 1,0143. n_D^9 = 1,614 35. Pikrat: Gelbe Nadeln, F. 91° bei schnellem Erhitzen. — *β-Naphtylmethoäthen*, $C_{10}H_7$·C(CH_3) : CH_2, entsteht direkt aus β-Naphtylmethylketon und $MgCH_3J$ (Ausbeute 80%). Weifse Krystalle (aus A.), F. 46—47°. Pikrat: orangegelbe Nadeln (aus A.), F. 88°. — *β-Naphtyl-5-methyl-2-hexen* (?), früher als β-Naphtylisoamyläthen beschrieben, aus β-Naphtylmethylketon u. Mg-Isoamylbromid (Ausbeute 75%). Kp_{18}. 175—178°. D^0. 0,9808, D^0_4. 0,9728. n_D^9 = 1,591 24. Pikrat: F. 46—47° unter Zers. Konstitution des KW-stoffs zweifelhaft: $C_{10}H_7$·C($=CH_2$)·CH_2·CH_2·CH(CH_3)·CH_3 oder $C_{10}H_7$·C(CH_3) : CH·CH_2·CH(CH_3)·CH_3.

Die Organomagnesiumverbb. leisten demnach vorzügliche Dienste zur Synthese von einbasischen SS., Alkoholen und KW-stoffen; den Organozinkverbb. sind sie durch bequemere Handhabung, allgemeinere Verwertbarkeit und bessere Ausbeuten überlegen. (Annales de l'Université de Lyon. Neue Serie. **1901**. Heft 6. 1—116. 30/7. Sep. v. Vf.) HESSE.

Corrado Bertini, *Einwirkung von Natrium und von Hydroxylamin auf die Phenylhydrazone des Cyanessigesters und Synthese des Cyanoxalessigesters.* Analog wie das β-Phenylhydrazon des Cyanessigesters (vgl. KRÜCKEBERG, J. pr. Chem. [2] **49**. 321; C. **94**. I. 1019) liefert auch die von WEISSBACH (J. pr. Chem. [2] **67**. 206; C. **98**. I. 1031) beschriebene isomere γ-Verb. bei Behandlung mit wss. alkoh. Kalilauge und darauffolgendem Fällen mit HCl das isomere α-Phenylhydrazon zurück. Vf. hat daher seine Unters. auch auf den α-Benzolazocyanessigester beschränkt. Derselbe geht erst bei etwa einstündigem Erwärmen mit NaOH u. Fällen mit HCl in das *Phenylhydrazon der Cyanessigsäure*, (CN)C($N_2HC_6H_5$)·COOH, aus W. gelbe, glänzende Blättchen, F. 157° unter Zers., sll. in A., Essigsäure, swl. in Bzl., über. Zers. sich beim Erhitzen über seinen F. Glatter, ohne B. von Nebenprodd., erhält man es bei der Darst. der γ-Verb. nach WEISSBACH (l. c.) durch Fällen seiner abfiltrierten und vom A. befreiten Mutterlaugen mit HCl. — *Phenylhydrazon des Cyanformaldehyds*, (CN)CH : $N_2HC_6H_5$. Dieses bei der B. der Benzolazocyanessigsäure beobachtete Produkt entsteht in gröfseren Mengen bei länger fortgesetztem Kochen der Lsg. auf etwa die Hälfte ihres Volums und darauffolgendem Fällen mit HCl. Aus sd. W. dünne, lange, gelbe Nadeln, F. 162° ohne Zers.; sll. in A., k. Eg., w., 50%ig. Essigsäure, NaOH und NH_3; bildet Ag-, Ba-, Cu- etc. Salze. Giebt in essigsaurer Lsg. mit $NaNO_2$ das entsprechende *Nitrosoderivat*, $C_8H_6ON_4$, aus W. gelbe, glänzende Nadeln, F. 157—158°, l. in A. u. in Alkalien; liefert Ag-, Ba- etc. Salze. Bei der Verseifung mit alkoh. KOH giebt das Phenylhydrazon des Cyanformaldehyds anscheinend das entsprechende *Phenylhydrazon der Glyoxylsäure*, COOH·CH : $N_2HC_6H_5$, F. 140° unter Zers., während sein Na-Salz in wss. Lsg. bei Behandlung mit Diazobenzolacetat das bereits vielfach beschriebene *Azophenylformazilmethan (Formazilazobenzol)*, (C_6H_5N : N)C(: N·NHC_6H_5)(N : NC_6H_5), aus verd. A. feine, rote Krystalle, F. 162°, liefert.

Einw. von Hydroxylamin auf die α- und β-Phenylhydrazone des Cyanessigesters. Dabei entstehen zwei leicht trennbare Verbb., von denen die eine, ll. in A., aus sd. W. gelbbraune Krystalle, F. 162°, ein *Amid* oder *Oxim* der Formel $CONH_2$·C($N_2HC_6H_5$)$COOC_2H_5$ oder CH : NOH·C($N_2HC_6H_5$)$COOC_2H_5$ ist. Die andere, in A. und anderen Solvenzien fast unl., voluminöse, hellgelbe M., bei 165° verbrennend, ohne zu schm., bildet ein sll. Natriumsalz, ferner Ba-, Pb- etc.

Salze, und giebt beim Erhitzen mit Acetanhydrid ein *Acetylprodukt*, $C_{11}H_{10}O_3N_4$, aus einem Gemisch von A. + Amylalkohol glänzende Blättchen, F. 182° unter Zers., das als das *Phenylhydrazon des Acetylaminoisooxyazolons* nebenstehender Formel zu betrachten wäre. Seine Stammsubstanz



wäre demnach als das *Phenylhydrazon des Aminoisooxyazolons* anzusehen, resp. als das dem Phenylhydrazon des Cyanessigesters entsprechende *Amidoxim* der Formel $CNH_2 : NOH \cdot C(N_2HC_6H_5)COOC_2H_5$, das unter Einw. von Acetanhydrid obige Ringschliefsung erfahren könnte. — *Cyanoxalessigester*, $CO_2C_2H_5 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2C_2H_5$. B. Man giebt eine Mischung äquimolekularer Mengen von Oxalester und Cyanessigester vorsichtig in eine Lsg. der entsprechenden äquimolekularen Mengen Natrium in 100%ig. A., läfst den A. verdunsten und versetzt mit überschüssiger HCl. Aus Ä. und Bzl. auf Zusatz von Lg. Bündel von langen, glänzenden, farblosen Nadeln, F. 98°, l. in Alkalien, daraus durch Mineralsäuren ausfällbar, sll. in A. u. sd. W., färbt sich in alkoh. (aber nicht in wss. Lsg.) mit $FeCl_3$ rot. Giebt bei etwa einstündigem Kochen in essigsaurer Lsg. mit überschüssigem Phenylhydrazon das bereits von Bülow (Liebig's Ann. **236**. 197) u. Bouveault (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 78) beschriebene *Monoätyloxalphenylhydrazid*, $C_6H_5N_2H \cdot COCO_2C_2H_5$, F. 118—120°. (Gaz. chim. ital. **31**. I. 578—88. 27/7. [Mai.] Pisa. Chem.-pharm. Inst.) Roth.

C. Martinotti und **L. Cornelio**, *Eisen- und Eisenammoniumcitrat.* Das Eisencitrat entspricht der empirischen Zus. $(C_6H_5O_7)_2Fe_2 + 6H_2O$, kann aber nach seinem Verhalten nicht als n-Citrat betrachtet werden. Denn es reagiert sauer, verliert 3 Mol. W. bei 120°, die anderen 3, wie schon Schiff hervorhob, erst bei 150° und vermag 3 Mol. NH_3 aufzunehmen. Vff. geben ihm daher die Strukturformel $(C_6H_{6^1/_2}O_7)_2Fe_2(OH)_3 + 3H_2O$ und den Eisenammoniumcitratverbb. die folgenden Formeln:

$(C_6H_6O_7)_2(NH_4)Fe_2(OH)_3 + 3H_2O$ — Saures Monoammoniumsalz. $(C_6H_{5^1/_2}O_7)_2(NH_4)_2Fe_2(OH)_3 + 3H_2O$ — Saures Diammoniumsalz.

$(C_6H_5O_7)_2(NH_4)_3Fe_2(OH)_3 + 3H_2O$. — Neutrales Triammoniumsalz.

Das Monoammoniumsalz, sehr wenig zerfliefslich und weit weniger lösl. als die beiden anderen Ammoniumsalze, entsteht ebenso wie das mehr braun gefärbte Diammoniumsalz auch bei der Oxydation der entsprechenden Ferroammoniumcitrate, während das neutrale Triammoniumsalz immer beim Sättigen von Eisencitrat mit NH_3 bis zur alkal. Rk. sich bildet. — Die Arbeit berichtet ausführlich über die in den verschiedenen Pharmakopöen, sowie in den Arbeiten einzelner Forscher beschriebenen Eisencitrate, bezüglich deren auf das Original verwiesen sei. (Fortsetzung folgt.) (Boll. Chim.. Farm. **40**. 445—54. Juli. [Mai.] Turin.) Roth.

O. Doebner und **G. Glass**, *Zur Kenntnis der Glyoxylsäure.* Zweite Mitteilung. (Erste Mitteilung: O. Doebner, Liebig's Ann. **311**. 129; C. **1900**. II. 177.) Da die Angaben in der Litteratur über die Salze der Glyoxylsäure sich teilweise widersprechen, so haben Vff. die bereits bekannten Salze nochmals untersucht und andere neu dargestellt. Die Salze wurden sämtlich durch genaue Neutralisation (in der Kälte) einer verd. Lsg. von Glyoxylsäure mit den betreffenden Carbonaten, Eindampfen der Lsg. im Vakuum bis zur beginnenden Krystallisation und Umkrystallisieren des zuerst Ausgeschiedenen bereitet; sie verlieren ihr Krystallwasser im Vakuum über H_2SO_4 nicht, sondern erst bei längerem Erhitzen auf 105—110°. Na-Salz, $Na \cdot C_2HO_3 + H_2O$, weifse, undeutliche Krystalle, ll. in W., wl. in A. — K-Salz, $K \cdot C_2HO_3 + H_2O$, weifse, krystallinische, stark hygroskopische M., wl. in A. —

Ca-Salz, $Ca(C_2HO_3)_2 + 2H_2O$, ist das beständigste Salz der Glyoxylsäure; prismatische Krystalle (aus W.), wl. in k. W. — Ba-Salz, $Ba(C_2HO_3)_2 + 2H_2O$, weiße, rhombische Krystalle, leichter l. als das Ca-Salz. — Sr-Salz, $Sr(C_2HO_3)_2 + 2H_2O$, luftbeständige, undeutliche Krystalle. — Mg-Salz, $Mg(C_2HO_3)_2 + 3H_2O$, weißes, amorphes, äußerst hygroskopisches Pulver. — Al-Salz, $Al(C_2HO_3)_3 + H_2O$, weißes, feinkrystallinisches, luftbeständiges Pulver (aus W.), ll. in W. — Ni-Salz, $Ni(C_2HO_3)_2 + H_2O$, hellgrünes, Co-Salz, $Co(C_2HO_3)_2 + H_2O$, rotes, amorphes Pulver, beide sll. in W. — Ag-Salz, weißer, krystallinischer, alsbald violett werdender Nd.

Glyoxylsäure und Sulfoharnstoff. Erwärmt man 1 Mol. Glyoxylsäure in etwa 20%iger wss. Lsg. mit 1 Mol. Sulfoharnstoff ungefähr 1/2 Stde. gelinde im Wasserbade, so scheidet sich neben etwas Schwefel ein Thiomonoureïd der Glyoxylsäure, das *Glyoxylthiocarbamid* I., ab, Nädelchen (aus h. W.), die sehr beständig sind, noch nicht bei 250° schm., bei höherer Temperatur verkohlen und sich fast nicht in k., leichter in h. W., wenig in A. lösen.

Glyoxylsäure, Brenztraubensäure und β-Naphtylamin reagieren unter B. der *β-Naphtochinolin-α-γ-dicarbonsäure* II., wenn molekulare Mengen dieser drei

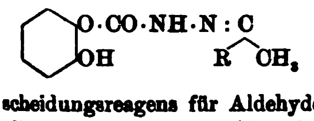
I. $CS<\begin{matrix}N : CH \\ NH\cdot CO\end{matrix}$ II. $C_{10}H_6<\begin{matrix}N : C\cdot CO_2H \\ C : CH\end{matrix}$, $\underset{CO_2H}{|}$

Verbb. in alkoh. Lsg. im Wasserbade erwärmt werden; nebenher entsteht aus Brenztraubensäure und β-Naphtylamin allein etwas α-Methyl-β-naphtocinchoninsäure, F. 310°. Die so erhaltene Naphtochinolindicarbonsäure, gelbe Nädelchen (aus h. A.), F. 288°, ist identisch mit der durch Oxydation der α-Cinnamenyl-β-naphtocinchoninsäure (Doebner und Peters, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1240; C. **90**. I. 1027) entstehenden Dicarbonsäure.

Die Ausführung dieser für Aldehyde spezifischen Synthese mittels Glyoxylsäure ist ein weiterer Beweis für den Aldehydcharakter dieser Säure. (Liebig's Ann. **317**. 147—56. 18/7. Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.) Hellе.

O. Doebner u. S. Gärtner, *Nachtrag zu der Abhandlung: „Über Verbindungen der Glyoxylsäure mit Guanidin und Amidoguanidin“.* Die von den Vff. durch Einw. von Glyoxylsäure auf Amidoguanidinacetat in wss. Lsg. dargestellte *Amidoguanidinglyoxylsäure* (Liebig's Ann. **315**. 1; C. **1901**. I. 682) ist höchst wahrscheinlich identisch mit der von J. Thiele (Liebig's Ann. **302**. 278; C. **98**. II. 1086) beim Kochen von Chloralamidoguanidin in wss. Lsg. erhaltenen Verb. (Liebig's Ann. **317**. 157. 18/7. Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.) Helle.

Alfred Einhorn und **Richard Escales**, *Über die Kohlensäurehydrazide der Dioxybenzole.* A. Einhorn hat früher (Liebig's Ann. **300**. 135; C. **98**. I. 1020) die Beobachtung gemacht, daſs Brenzkatechinkohlensäurehydrazid sich leicht mit Aldehyden kondensieren, aber nicht mit Ketonen in Rk. bringen läſst. Unter gewissen Bedingungen, nämlich bei Anwendung von Eg. oder $ZnCl_2$ als Kondensationsmitteln gelingt es aber doch, wie Vff. fanden, bestimmte Arylmethylketone $X\cdot CO\cdot CH_3$ (Acetophenon und Methyl-p-tolylketon) mit dem Hydrazid zu Verbb. von nebenstehendem Typus zu vereinigen. Diese Beobachtung vermag indessen nicht, das Brenzkatechinkohlensäurehydrazid als Unterscheidungsreagens für Aldehyde und Ketone im Werte herabzusetzen, da es in verd. alkoh. Lsg. nur mit Aldehyden, nicht aber mit Ketonen reagiert.



Wie die Brenzkatechinverb., so verhalten sich auch Resorcin- u. Hydrochinonkohlensäurehydrazid.

Brenzkatechinkohlensäurehydrazid, $C_6H_4(OH)O \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. F. 164—165° (früher wurde a. a. O. F. 154° angegeben); bei weiterem Erhitzen wird die Verb. bei 184° fest u. schm. dann bei noch höherer Temperatur unter Gasentw. Läfst man Acetophenon auf das Hydrazid bei Ggw. von Eg. einwirken, so erhält man hauptsächlich *Acetophenonbrenzkatechinkohlensäurehydrazon*, $C_6H_4(OH)O \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5)CH_3$, perlmutterglänzende Blättchen (aus abs. A.), F. 190—191°; daneben treten aber auch, da bei der Einw. von Eg. auf das Brenzkatechinkohlensäurehydrazid *Dibrenzkatechinkohlensäurehydrazid*, $C_6H_4(OH) \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot OC \cdot O(OH)C_6H_4$, F. 207°, u. Hydrazin entstehen, die erstgenannte Verb. und *Bismethylphenylazimethylen*, $CH_3(C_6H_5)C : N \cdot N : C(C_6H_5)CH_3$, F. 127—128°, auf. Verwendet man dagegen $ZnCl_2$ als Kondensationsmittel, so bilden sich bei der Rk. keine Nebenprodd. Analog dem Acetophenonderivat läfst sich das *Methyl-p-tolylketonbrenzkatechinkohlensäurehydrazon*, $C_6H_4(OH)O \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)C_6H_4 \cdot CH_3$, seideglänzende Blättchen (aus abs. A.), F. 185—186°, darstellen.

Bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf Resorcincarbonat in alkoh. Lsg. bildet sich nur das *(Mono-)Resorcinkohlensäurehydrazid*, weifse Nadeln (aus verd. A.), F. 160°. Dagegen erhält man, wenn Diäthylamin auf das Carbonat zunächst in der Kälte, dann bei Wasserbadwärme einwirkt, nicht nur das *Resorcin(mono)kohlensäurediäthylamid*, $C_6H_4(OH)O \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$, glasglänzende Krystalle (aus Lg.), F. 68—69°, sondern auch das *Resorcindikohlensäurediäthylamid*, $C_6H_4[O \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2]_2$, als krystallinische M., F. 35—36°, $Kp_{25,5}$. 270°. — *Äthylidenresorcinkohlensäurehydrazon*, $C_6H_4(OH)O \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_3$. B. aus molekularen Mengen Acetaldehyd und Resorcinkohlensäurehydrazid; weifse Krusten (aus W.), F. 150°. — *Benzalresorcinkohlensäurehydrazon*. B. aus Benzaldehyd und verd. alkoh. Hydrazidlsg.; undeutliche Kryställchen (aus verd. A.), F. 175°. — *o-Oxybenzalresorcinkohlensäurehydrazon*. Verfilzte Nadeln (aus verd. A.), F. 185—186°; färbt sich mit $FeCl_3$ grünlich schwarz. — Nur bei Verwendung von Kondensationsmitteln entstehen *Acetophenonresorcinkohlensäurehydrazon*, kompakte, weifse Krystalle (aus A.), F. 174°, und *Methyl-p-tolylketonresorcinkohlensäurehydrazon*, weifse Krystalle, F. 182°.

Analog dem Resorcincarbonat verhält sich auch das Hydrochinoncarbonat gegen Hydrazinhydrat, es liefert nur das *(Mono-)Hydrochinonkohlensäurehydrazid*, kleine Nädelchen (aus verd. A.), F. 174°. — *Äthylidenhydrochinonkohlensäurehydrazon*, weifse Krusten (aus W.), F. 177°. — *Benzalhydrochinonkohlensäurehydrazon*, perlmutterglänzende Flitter (aus verd. A.), F. 215° (vorher erweichend). — *o-Oxybenzalhydrochinonkohlensäurehydrazon*, kleine Nädelchen (aus A. + Bzl.); erweicht bei 180°, ist flüssig bei etwa 194°, erstarrt dann u. schm. abermals bei 229—230°. Färbt sich mit $FeCl_3$ grünschwarz. — *Acetophenonhydrochinonkohlensäurehydrazon*, feine Nadeln (aus A.), F. 120—121°. — *Methyl-p-tolylketonhydrochinonkohlensäurehydrazon*, glasglänzende Krystalle (aus A.), F. 208—209°. (LIEBIG's Ann. **317**. 190—203. 18/7. München. Chem. Lab. der Kgl. Akad. d. Wiss.) HELLE.

Marcel Delage, *Über die Pyrogallolsulfosäuren*. *Pyrogalloldisulfosäure* wird in Ggw. von Phenolphtaleïn durch 3 Mol. KOH, *Pyrogallolmonosulfosäure* weniger scharf durch 2 Mol. KOH neutralisiert. Lackmus ist in beiden Fällen als Indikator unbrauchbar. — Salze der Pyrogallolmonosulfosäure: $K \cdot C_6H_5O_6S + 2H_2O$, grofse, durchscheinende, schwach gelb gefärbte, klinorhombische, in W. sll. Tafeln. — $Na \cdot C_6H_5O_6S + 2H_2O$, grofse, hellgelbe, klinorhombische, wasserl. Prismen. — $NH_4 \cdot C_6H_5O_6S + H_2O$, sehr grofse, farblose, durchscheinende, in W. sll., klinorhombische Prismen oder Nadeln. — Salze der Pyrogalloldisulfosäure: $K_2 \cdot C_6H_4O_9S_2 + 2H_2O$, grofse, schwach gelb gefärbte, durchscheinende, wasserl. Krystalle. — $Na_2 \cdot C_6H_4O_9S_2 + 3^1/_2H_2O$, feine, weifse, in W. ll. Nadeln. — $(NH_4)_2 \cdot C_6H_4O_9S_2 + 2H_2O$, sehr grofse, farbl., durchscheinende, in W. sll. Tafeln, die sehr leicht

verwittern. — Al-Salz, sehr kleine, gelblichweiſse, sich fettig anfühlende Nadeln. — Mg-Salz, sehr kleine, gelblichweiſse Krystalle. — Die Salze des Cu, Ni, Mn und Zn sind mehr oder weniger gelblich gefärbte Krystallmassen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 297—99. [29/7.*].) Düsterbehn.

Henry L. Wheeler, *Über einige Additionsreaktionen der Thiosäuren.* Die von Eibner (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34.** 656; C. **1901.** I. 1003) und die von Wheeler und Barnes (Amer. Chem. J. **24.** 62; C. **1900.** II. 583) beschriebenen Rkk. der Thiobenzoësäure stellen zwei verschiedene Arten der Addition dar, welche durch die Formeln I. und II. dargestellt werden können.

Da Eibner's Prodd. leicht Acetanilid geben, geht bei ihnen die Rk. wahrscheinlich nach II. vor sich. Daſs das letztere der Fall ist bei der Einwirkung von Thio- (Chanlaroff, Ber. Dtsch. chem. Ges. **15.** 1987) und Isothiocyanaten (Wheeler u. Merriam, S. 274) auf Thiosäuren, wird bestätigt durch die B. eines Additionsprod., $C_6H_5CO(C_6H_5)NCOSH$, aus Phenylisocyanat u. Thiobenzoësäure. Letztere vereinigt sicht ebenso mit Amidinen, ob aber die Addition nach I. unter B. von Thiolbenzoësäureestern (III.) oder nach II. unter B. von Diamidomerkaptanderivaten (IV.) vor sich geht, konnte noch nicht entschieden werden. Wahrscheinlichkeit spricht für die Formel III., und die Ansicht wird gestützt durch die Rk. der Thiobenzoësäure mit Imidoestern, wobei ein Thiolester und ein Amid entstehen durch Zers. des zunächst gebildeten Additionsprod.:

$$C_6H_5C{<}^{NH}_{OC_3H_7} + HSCOC_6H_5 = C_6H_5C{\lt}\begin{matrix}NH_2\\ SCOC_6H_5\\ O\ \ C_3H_7\end{matrix}.$$

Experimenteller Teil. *Benzoylthiolcarbanilsäure*, $C_{14}H_{11}O_2NS = C_6H_5\cdot CO(C_6H_5)NCOSH$, aus Phenylisocyanat und Thiobenzoësäure in Benzollsg. farblose Nadeln, F. 97—99° unter Aufschäumen. Beim Erhitzen entsteht COS u. Benzanilid, durch alkoh. NH_3 Ammoniumthiolbenzoat und Phenylharnstoff. Aus Thioessigsäure und p-Tolylisocyanat entsteht direkt p-Acettoluid.

Die Einw. von Thiobenzoësäure auf Amidine wurde gemeinsam mit **B. Barnes** studiert. *Verbindung* $C_{20}H_{18}ON_2S$, aus Diphenylformamidin und Thiobenzoësäure, Nadeln, F. 130—131°, aus Bzl. Beim Erhitzen auf 145—150° entsteht Benzanilid u. Thioformanilid. *Verbindung* $C_{20}H_{18}ON_2S$, aus Benzenylmonophenylamidin u. Thiobenzoësäure. Gelbliche Nadeln aus Bzl., F. 141—142°. *Verbindung* $C_{27}H_{24}ON_2S$, aus Benzenylphenyl-p-tolylamidin und Thiobenzoësäure, hellgelbe Krystalle, F. 131 bis 132°. Zers. sich nicht leicht beim Erhitzen.

Mit **W. Valentine** wurden folgende Verss. ausgeführt: Benzimidonormalpropylester ergab mit Thiobenzoësäure Benzamid u. n-Propylthiolbenzoat, $C_6H_5\cdot CO\cdot SC_3H_7$; Phenylacetimidomethylester ergab Phenylacetamid und ein nicht rein zu erhaltendes Öl. Aus Acetonphenylhydrazon und Thiobenzoësäure wurde Benzoylphenylhydrazin und etwas Dibenzoylphenylhydrazin erhalten.

Wheeler fand ferner, daſs Thiobenzoësäure mit Diisobutylamin reagiert unter B. von *Diisobutylammoniumthiolbenzoat*, $C_{15}H_{25}ONS = C_6H_5COSH\cdot HN(C_4H_9)_2$, Prismen aus A., F. 124°, l. in W. Die Lösung giebt mit $AgNO_3$ weiſse Fällung, welche sich beim Kochen schwärzt. — Mit Methylalkohol reagiert Thiobenzoësäure beim Kochen unter B. von Benzoësäuremethylester. Die Einw. auf Phenol geht weit langsamer vor sich. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23.** 443—49. Juli. [31/5.] New-Haven. Conn. Sheffield Laboratory of Yale University.) Fahrenhorst.

W. Dieckmann, *Über cyklische β-Ketoncarbonsäureester.* Wie Adipinsäureester bei der Einw. von Natrium den β-Ketopentamethylencarbonsäureester liefert, so entsteht aus Pimelinsäureester aufserordentlich glatt der entsprechende β-Ketohexamethylencarbonsäureester. Dagegen bleibt beim Korksäureester die Ausbeute an Ketoheptamethylencarbonsäureester weit hinter der bei den erstgenannten Estern erhaltenen zurück, und beim Azelaïn- und Sebacinsäureester ist die B. der entsprechenden β-Ketoncarbonsäureester mit acht- resp. neungliedrigem Ringe nicht nachweisbar. Glutarsäureester verhält sich den letzteren ähnlich und liefert nur durch die $FeCl_3$-Rk. nachweisbare Spuren von Ketonester; die Ringbildung verläuft bei ihm aber sehr glatt, wenn durch Vermittelung von Oxalester die Möglichkeit zur B. eines Fünfringes gegeben wird. Diese Ergebnisse stehen im besten Einklange mit den von v. Baeyer in seiner Spannungstheorie entwickelten stereochemischen Anschauungen.

Alle durch Kondensation von Adipin-, α- und β-Methyladipin-, Pimelin- und Korksäureester entstehenden cyklischen β-Ketoncarbonsäureester zeigen weitgehende Analogie mit den Monoalkylacetessigestern, resp. den diesen isomeren α-Alkyl-β-ketoncarbonsäureestern; gleich den entsprechenden Verbb. der Fettreihe sind die cyklischen β-Ketoncarbonsäureester acetessigesterähnlich riechende, farblose Fll., die im Vakuum unzers., bei Atmosphärendruck unter nur geringer Zers. flüchtig sind, u. zwar liegt ihr Kp. beträchtlich höher als bei den Verbb. mit offener C-Atomkette. Sie zeigen auch die gleichen charakteristischen Spaltungen wie diese, Ketonspaltung durch Kochen mit verdd. SS., wobei cyklische Ketone entstehen, und Säurespaltung durch konz. Alkali unter B. der Dicarbonsäuren mit offener Kette, aus deren Ester die cyklischen β-Ketoncarbonsäureester erhalten wurden. Verdd. wss. Alkalilsgg. verseifen die cyklischen Ester zu den β-Ketoncarbonsäuren, die langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen in CO_2 und cyklische Ketone zerfallen.

Ein auffallender Unterschied zwischen den cyklischen β-Ketoncarbonsäureestern (besonders der Penta- und Hexamethylenreihe) und ihren Analogen mit offener C-Atomkette zeigt sich in bezug auf die Acidität. Im Gegensatze zu den Monoalkylacetessigestern lösen sich die cyklischen β-Ketoncarbonsäureester der Penta- und Hexamethylenreihe in der berechneten Menge wss. Lauge und bilden Kupfersalze; die cyklische Struktur bewirkt also eine bedeutende Zunahme der sauren Eigenschaften, doch ist diese nicht allein von der ersteren, sondern auch von der Zahl der Ringglieder abhängig, da die β-Ketoncarbonsäureester der Pentamethylenreihe diejenigen der Hexamethylenreihe bedeutend an Acidität übertreffen. Dieser Unterschied tritt besonders darin hervor, dafs sich die β-Ketoncarbonsäureester der Pentamethylenreihe aus ihren Lsgg. in Ä. oder Bzl. mit verd. Alkalilauge leicht vollkommen ausschütteln lassen, während dies bei den Ketohexamethylencarbonsäureestern nur unvollkommen gelingt. Damit stimmt auch überein, dafs die Alkalisalze der β-Ketoncarbonsäureester der Pentamethylenreihe in wss. Lsg. weit weniger hydrolytisch gespalten sind, als die des β-Ketohexamethylencarbonsäureesters. Ein ungefähres Mafs für die relative Acidität der cyklischen β-Ketoncarbonsäureester ergiebt sich aus dem Vergleich ihrer Verseifungsgeschwindigkeiten, wonach die Affinität der β-Ketopentamethylencarbonsäureester etwa 20 mal so grofs erscheint, wie die des β-Ketohexamethylencarbonsäureesters.

Die verschiedene Acidität tritt weiter auch im Verhalten der Ester gegen Cu-Acetatlsg., womit der Ketohexamethylencarbonsäureester nur sehr unvollständig reagiert, und Ammoniak zu Tage; nur die β-Ketoncarbonsäureester der Pentamethylenreihe bilden mit NH_3 krystallinische, in äth., alkoh. und konz. wss. Ammoniak wl. Ndd., die unbeständige, salzartige NH_3-Additionsprodd. darstellen und wohl als Ammoniumsalze aufzufassen sind. Längere Einw. von alkoh. NH_3 führt die Ketoncarbonsäureester beider Reihen in Analoge des Amidocrotonsäureesters über; bei der Einw. von konz. wss. NH_3 in der Kälte zeigt sich dagegen ein Unterschied, denn

β-Ketohexamethylencarbonsäureester liefert dabei fast ausschliefslich das Analogon des Amidocrotonsäureesters. Die Ketocarbonsäureester der Pentamethylenreihe geben als Hauptprod. die unter Aufsprengung des Ringes entstehenden Amide der Adipinsäurereihe.

Besonderes Interesse gewinnen die cyklischen β-Ketoncarbonsäureester dadurch, dafs sie durch Einw. von Halogenalkylen auf ihre Na-Verbb. in α-Alkylderivate übergeführt werden, die bei Ketonspaltung α-alkylierte cyklische Ketone, bei Säurespaltung α-Alkyladipin- resp. -pimelinsäuren liefern. Die so erhaltenen alkylierten Säuren können wiederum zu cyklischen β-Ketoncarbonsäureestern kondensiert und in gleicher Reaktionsfolge in cyklische αα-Dialkylketone und αα-Dialkyladipin- resp. -pimelinsäuren übergeführt werden. Die bei der Alkylierung nach dem CONRAD-LIMPACH'schen Verf. beobachtete Spaltung der β-Ketoncarbonsäureester, für die früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2670; C. **1900**. II. 892) ein Zusammenhang mit der Acidität vermutet wurde, mufs, da sich die stark sauren cyklischen β-Ketoncarbonsäureester der Pentamethylenreihe ebenso leicht oder leichter als die der Hexamethylenreihe spalten lassen, noch durch andere Faktoren beeinflufst werden.

Das weitere Studium der cyklischen β-Ketoncarbonsäureester zeigte, dafs die wichtigsten der für ihre nicht ringförmigen Analoga charakteristischen Rkk. sich auch direkt auf sie übertragen lassen, so die Reduktion mittels NaHg, die zu den entsprechenden cyklischen β-Oxycarbonsäuren, resp. deren Estern führt, die Umwandlung in Derivate cyklischer 1,2-Diketone mit Hilfe nascierender salpetriger S. Im Verhalten gegen Phenylhydrazin unterscheiden sich die β-Ketoncarbonsäureester der Penta- und Hexamethylenreihe wesentlich, der β-Ketohexamethylencarbonsäureester, weniger leicht der α-alkylierte Ester gehen unter Ringschliefsung in Phenylpyrazolonderivate über, während dies bei den Estern der Pentamethylenreihe nicht zu erreichen ist. Ein ähnlicher, jedoch nur gradueller Unterschied zeigt sich auch im Verhalten gegen Hydrazinhydrat.

Von weiteren, für β-Ketoncarbonsäureester charakteristischen Kondensationsrkk. liefsen sich die KNORR'sche Synthese von Carbostyrilderivaten (LIEBIG's Ann. **236**. 75) und die VON PECHMANN'sche Synthese von Cumarinderivaten auf die cyklischen β-Ketoncarbonsäureester übertragen.

Experimenteller Teil. Die Prüfung der Dicarbonsäureester der Bernsteinsäurereihe auf intramolekulare Kondensierbarkeit wurde in der Weise vorgenommen, dafs 5 oder 10 g Dicarbonsäureester nach Zusatz einiger Tropfen absoluten A. und der etwa $1^1/_2$—2 Atom. entsprechenden Menge Na in Drahtform im Ölbade am Rückflufskühler und, nach eingetretener Rk., noch etwa $^1/_2$ Stde. auf 120—140° erwärmt wurden. Die auf Zusatz verd. H_2SO_4 sich abscheidenden Öle wurden nach Entfernung sodalöslicher Nebenprodd. in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ geprüft; die Isolierung der cyklischen β-Ketoncarbonsäureester geschah dann entweder durch Extraktion mit Alkali (bei den Estern der Pentamethylenreihe) oder mit Hilfe des Cu-Salzes (beim Ketohexamethylencarbonsäureester), und wenn beide Wege nicht zum Ziele führten, wurde der Nachweis durch B. des cyklischen Ketons erbracht.

β-Ketopentamethylencarbonsäureäthylester (Cyklopentanon-2-methylsäureäthylester-1) (I.). B. aus Adipinsäureäthylester durch Einw. von Na; ölige, wasserklare Fl., Kp_{764}. 218° (unkorr.) fast ohne Zers., Kp_{11}. 103—104°, unl. in Alkalicarbonat. Giebt in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ tief indigoblaue Färbung und verbindet sich, besonders bei Ggw. von wenig A., mit $NaHSO_3$. — *Kupferverbindung des β-Ketopentamethylencarbonsäureesters*, $C_8H_{11}O_3 \cdot Cu \cdot C_8H_{11}O_3$. B. aus einer alkoh. Lsg. des Esters, wenig überschüssiger $CuSO_4$-Lsg. und der berechneten Menge wss. Ammoniaks, oder aus einer äther. Lsg. des Esters und konz. Cu-Acetatlsg. unter Neutralisation der freiwerdenden Essigsäure; leuchtend grüne Krystalle (aus absolut. A.), die 1 Mol.

C_6H_8O zu enthalten scheinen, bei 183° schm. und durch verd. H_2SO_4 unter Abscheidung reinen *β*-Ketopentamethylencarbonsäureesters zers. werden.

Kocht man *β*-Ketopentamethylencarbonsäureester mit verd. H_2SO_4, so entsteht das bekannte Ketopentamethylen, beim Kochen mit überschüssigem methylalkoholischen KOH dagegen hauptsächlich Adipinsäure; Verseifung mit verd. Alkali in der Kälte führt zu nicht krystallisierender *β-Ketopentamethylencarbonsäure*, die leicht in CO_2 u. Ketopentamethylen zerfällt. Beim Übergießen mit überschüssigem wss. NH_3, sowie beim Einleiten von NH_3-Gas in die äther. Lsg. bildet sich zunächst offenbar ein Ammoniumsalz des Ketoesters, das in Berührung mit der Ammoniakflüssigkeit in *β*-Ketopentamethylencarbonsäureamid, das in Lsg. geht, und in das ungel. bleibende Adipinsäureamid übergeht. Ein Analogon des Amidocrotonsäureesters, der *Amino-2-cyklopenten-1-methylsäureäthylester-1)*, F. 60° (nicht ganz scharf) wird durch Einw. von überschüssigem konz. alkoh. NH_3 in der Kälte auf den Ketocarbonsäureester erhalten; seine Lsg. in verd. S. scheidet bald in der Kälte, schneller beim Erwärmen, *β*-Ketopentamethylencarbonsäureester ab, und eine gleiche Spaltung vollzieht sich auch in alkoh. Lösung.

I. $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO$ / CH_2——$CH \cdot CO_2C_2H_5$

II. $CH_2 \cdot CH_2 \cdot C : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ / CH_2——$CH \cdot CO_2C_2H_5$

III. $CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot NH \cdot NH$ / CH_2——C——CO oder $CH_2 \cdot CH_2 \cdot C : N \cdot NH$ / CH_2——$CH - CO$

Phenylhydrazido-2-cyklopenten-1-methylsäureester-1 (*β-Ketopentamethylencarbonsäureesterphenylhydrazid)* (II.). B. aus molekularen Mengen Ketonester und Phenylhydrazin; farblose Krystalle (aus A.), F. 93°. Das entsprechende Phenylpyrazolon bildet sich nicht, dagegen entsteht bei längerem Erwärmen mit Hydrazinhydrat in alkoh. Lsg. das Pyrazolon, das *3,4-Cyklotrimethylenpyrazolon* (III.), glänzende Blättchen (aus h. A.), F. 270—275°.

Ein Gemisch äquimolekularer Mengen Phenylisocyanat u. Ketocarbonsäureester wird dickflüssig, erstarrt aber selbst bei wochenlangem Stehen nicht; in Berührung mit feuchter Luft entsteht daraus durch Ringsprengung das *Carboxyadipinäthylestersäuremonoanilid (Hexanphenylamid-1-säure-6-methylsäureäthylester-1)*, $HO_2C \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(CO_2C_2H_5)CO \cdot NHC_6H_5$, F. 148—150°, das beim Erwärmen mit 2 Mol. Alkali zum *Carboxyadipinsäuremonoanilid (Hexandisäure-1,6-methylsäureanilid-2)*, $HO_2C(CH_2)_3 \cdot CH(CO_2H)CONH \cdot C_6H_5$, farblose Nadeln (aus h. W.), F. 177°, beim Kochen mit überschüssiger KOH zu *Carboxyadipinsäure*, F. 139—140°, verseift wird. Schmilzt man Carboxyadipinsäuremonoanilid, so geht es in *Adipinsäuremonoanilid (Hexanphenylamidsäure)*, F. 152—153°, über, das durch verd. HCl in Anilin und Adipinsäure spaltbar ist.

1,2-Diketopentamethylenmonophenylhydrazon (Cyklopentanon-1-phenylhydrazon-2) (IV.). B. aus *β*-Ketopentamethylencarbonsäure und der berechneten Menge Diazobenzolchlorid in der Kälte; hellrötlichgelbe Blättchen (aus A.), F. 203°. Geht beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. in *1,2-Diketopentamethylenosazon (Cyklopentandiphenylhydrazon-1,2)*, F. 146°, über.

IV. $CH_2 \cdot CH_2 \cdot C : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ / CH_2——CO

V. $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH$ / CH_2——$CH \cdot CO_2H$

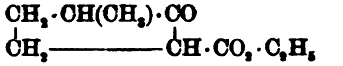
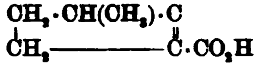
VI. $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO$ / CH_2——$C(CH_3)CO_2C_2H_5$

β-Oxypentamethylencarbonsäure (Cyklopentanol-2-methylsäure-1) (V.) (A. Groenewveld, Diss., München 1900). *β*-Ketopentamethylencarbonsäureester wird in alkoh. Lsg. unter Durchleiten von CO_2 mittels NaHg reduziert und der entstehende *β-Oxypentamethylencarbonsäureäthylester*, farbloses, schwach riechendes Öl, Kp_{12}. 110—111°,

mit alkoh. KOH in der Kälte verseift; dickes, in W. ll. Öl. Geht beim Kochen mit 45%ig. H_2SO_4, Erhitzen mit HJ (D. 1,7) auf 100°, sowie durch Dest. in *Cyklopenten-1-methylsäure-1*, F. 120°, über, die in der Kalischmelze Adipinsäure giebt.

α-Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester (Methyl-1-cyklopentanon-2-methylsäureäthylester-1) (VI.) (Bouveault, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 21. 1021; C. 1900. I. 195). Ist bei vorsichtigem Arbeiten auch nach dem Conrad-Limpach'schen Verf. darstellbar. Farbloses, in kaustischem Alkali unl. Öl, Kp_{11}. 103°; giebt mit $FeCl_3$ in alkoh. Lsg. keine Färbung. Verd. alkoh. KOH bewirkt schon in der Kälte in beträchtlichem Maſse Ringsprengung; beim Erwärmen mit Na-Äthylat bildet sich α-Methyladipinsäureester, der durch Na, resp. Na-Äthylat zum *γ-Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester* kondensiert wird. Läſst sich mittels NaHg zum *α-Methyl-β-oxypentamethylencarbonsäureester (Methyl-1-cyklopentanol-2-methylsäureäthylester-1)*, farbloses, schwach riechendes Öl, Kp_{12}. 105°, reduzieren, aus dem durch Verseifung in der Kälte *α-Methyl-β-oxypentamethylencarbonsäure (Methyl-1-cyklopentanol-2-methylsäure-1)* als dicke, halbfest werdende M., Kp_{12}. 160°, erhalten wird. Durch Kochen mit verd. HNO_3 entsteht aus ihr hauptsächlich Bernsteinsäure. Kaliumsalz krystallinisch erstarrende, in absol. A. ll. M.; Zinksalz krystallinische Flocken, schwerer l. in h. W. als in k. W.; Calciumsalz, $Ca(C_7H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$, Krystalle (aus W.); Bariumsalz krystallinisch erstarrende, in absol. A. lösliche M. Das bei Atmosphärendruck aus der S. erhaltene Destillat enthält den Halbaldehyd der α-Methyladipinsäure nicht oder nur in geringer Menge.

γ-Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureäthylester (Methyl-3-cyklopentanon-2-methylsäureester-1) (VII.). B. Durch Kondensation von α-Methyladipinsäureester mit Na; farbloses, charakteristisch riechendes Öl, Kp_{18}. 108—109°; giebt in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ tief blaue Färbung, beim Schütteln mit Cu-Acetatlsg. reichliche Mengen eines Cu-Salzes, F. 166°, beim Kochen mit verd. H_2SO_4 α-Methylketopentamethylen. Verbindet sich mit NH_3 zu einem wl. krystallinischen, farblosen NH_4-Salz, das in

VII.  VIII. 

konz. wss. NH_3 unter B. von α-Methyladipinsäureamid u. dem Amid der β-Ketonsäure l. ist. Die Verseifungsgeschwindigkeit ist annähernd ebenso groſs, wie die des nicht methylierten Ketopentamethylencarbonsäureesters, die Acidität wird also durch die CH_3-Gruppe in α-Stellung zum Ketoncarbonyl kaum verändert. Die Reduktion des γ-Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureesters führt glatt zum *Äthylester der γ-Methyl-β-oxypentamethylencarbonsäure*, farbloses Öl, Kp_{14}. 110—111°, der durch methylalkoh. KOH in der Kälte zur *Methyl-3-cyklopentanol-2-methylsäure-1*, farbloses, dickflüssiges Öl, Kp_{12}. 160°, verseift wird. Kaliumsalz, undeutlich krystallinische, sll. M.; Calciumsalz, $Ca(C_7H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$, krystallisiert, wenn die Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet wird. Die S. liefert beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck *Methyl-3-cyklopenten-1-methylsäure-1* (VIII.), farblose Blättchen (aus h. W.), F. 42°; flüchtig mit Wasserdampf. Calciumsalz, $Ca(C_7H_9O_2)_2 + 4H_2O$, Krystallkrusten.

δ-Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester (Methyl-4-cyklopentanon-2-methylsäureester-1) (IX.) (bezügl. der Konstitution s. Dieckmann und Groeneveld, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 595; C. 1900. I. 715). B. durch Kondensation von β-Methyladipinsäureester mittels Na; farbloses, charakteristisch riechendes Öl, Kp_{11}. 107—108°. Die Verseifungsgeschwindigkeit ist von derjenigen des β-Ketopentamethylen- u. des γ-Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureesters wenig verschieden; Normalkalilauge wirkt bei niederer Temperatur wesentlich verseifend, während beim Kochen mit Na-Alkoholat in alkoh. Lsg. der Ester merklich unter Ringöffnung gespalten wird. Verhält sich gegen NH_3 wie β-Ketopentamethylencarbonsäureester; es entstehen dabei

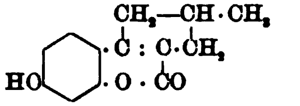
β-Methyladipinsäureamid und wahrscheinlich das Amid der Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäure. Kupfersalz, $(C_9H_{13}O_3)_2Cu$, F. 190°. Die freie, nicht krystallisierende *Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäure* giebt beim Erwärmen in wss. Lsg., sowie beim Kochen mit verd. H_2SO_4, β-Methylketopentamethylen.

IX. $CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO$ / CH_2——$CH\cdot CO_2C_2H_5$ (ring closure: $CH_3\cdot CH$ bonded to CH_2, CO bonded to CH)

X. $CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO$ / CH_2——$CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (ring closure: $CH_3\cdot CH$ bonded to CH_2, CO bonded to CH)

Bei dem Vers., das Isobutylderivat des δ-Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureesters durch Einw. von Isobutyljodid auf die Na-Verb. des Esters in alkoh. Lsg. darzustellen, wurde die auffallende Beobachtung gemacht, daſs an Stelle des normalen Prod. ein ganz vorwiegend aus β-Methyladipinsäureester und Methylisobutyladipinsäureester bestehendes Gemisch entsteht, daſs also das offenbar zunächst gebildete normale Alkylierungsprod. gleichzeitig mit einem Teil des ursprünglichen β-Ketoncarbonsäureesters unter Ringöffnung gespalten wird. Durch Anwendung überschüssigen β-Ketoncarbonsäureesters kann die Spaltung herabgesetzt werden, doch findet auch in diesem Falle noch beträchtliche Ringsprengung statt. — *4-Methyl-2-isobutylketopentamethylen (Methyl-4-isobutyl-2-cyklopentanon-1)* (X.). B. durch trockene Dest. des Ca-Salzes der β-Methyl-α-isobutyladipinsäure; durch Verseifen des beim Butylieren des δ-Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureesters entstehenden Estergemisches mittels konz. HCl bei 150°; leichtflüssige, farblose Fl., pfefferminzartig riechend, Kp. 196—197° (unkorr.); $[\alpha]_D = +62°$ (in 16,16%iger äth. Lsg.). Verbindet sich mit $NaHSO_3$. *Oxim*, farblose Nädelchen (aus verd. A.), F. 92°. *Semicarbazon*, farblose Krystalle (aus A.), F. 163—164°. — *δ-Methyl-α-isopropyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester* (bearbeitet von A. **Groeneveld**). B. durch Erhitzen der Natriumkaliumverb. des Ketocarbonsäureesters mit Isopropyljodid in Xylol; farbloses Öl, Kp_{15}. 130—131°. Giebt beim Kochen mit verd. Barytwasser *γ-Methyl-α-isopropylketopentamethylen*, Kp. ca. 180°; Semicarbazon, F. 182°.

Nach dem v. PECHMANN'schen Verf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 2122) läſst sich δ-Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester mit Resorcin zum *Methyl-α-β-cyklotrimethylenumbelliferon* (XI.) kondensieren, das aus verd. Holzgeist mit 1 Mol. H_2O krystallisiert und bei ca. 120° erweicht; F. wasserfrei 180°. Die Lsgg. in Alkali, konz. H_2SO_4 und besonders in Ammoniak fluoreszieren deutlich blau. Giebt beim

XI. 

XIII. CH_2——$CH\cdot CH_3$ / $C_6H_4<$ $C : C\cdot CH_2$ / $NH\cdot CO$

Kochen mit Acetanhydrid ein wasserfreies *Monoacetylderivat*, Nadeln (aus A.), F. 133 bis 134°. Die in gleicher Weise mit Pyrogallol ausgeführte Kondensation führt zum entsprechenden Daphnetinderivat, dem *Methyl-α-β-cyklotrimethylendaphnetin*, F. 207 bis 210°. — Wird der δ-Methyl-β-ketoncarbonsäureester mit Anilin auf etwa 150° erhitzt, so entsteht das *Anilido-2-methyl-4-cyklopentan-1-methylsäure-1-anilid* (XII.), farblose Prismen (aus A.), F. 133°, das durch Einw. konz. H_2SO_4 zum entsprechenden

XII. $CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_5$ / CH_2——$C\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$

XIV. $CH_2\cdot CH_2\cdot CO$ / $CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2C_2H_5$

Carbostyrilderivat, dem *β-γ-Methylcyklotrimethylencarbostyril* (XIII.), krystallinische Flocken (aus A. + W.), F. 253°, kondensiert wird. — *Benzalanilin-δ-methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester*. B. aus molekularen Mengen Ketocarbonsäureester und Benzalanilin in alkoh. Lsg.; farblose Kryställchen, F. 108—110°.

β-Ketohexamethylencarbonsäureäthylester (*Cyklohexanon-2-methylsäure-1-äthylester*) (XIV.) (F. COBLITZ, Diss., München 1895). B. durch Kondensation des Pimelin-

säureesters mittels Na; der durch die Cu-Verb. gereinigte Ester ist ein farbloses, charakteristisch riechendes Öl, Kp_{12}. 107—108°, das in der berechneten Menge verd. Lauge klar l. ist. Giebt in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ tiefblaue Färbung. Kupfersalz, $(C_9H_{13}O_3)_2Cu$, leuchtend grüne Krystalle (aus absol. A.), F. 178°. — *β-Ketohexamethylencarbonsäure (Cyklohexanon-2-methylsäure-1).* B. durch Verseifung des Esters mittels 5%iger NaOH bei gewöhnlicher Temperatur; weiße Krystallblättchen, F. 80° (CO_2-Entw.), die schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in CO_2 u. Ketohexamethylen zerfallen. Dieselbe Zers. erleidet das Ba-Salz der Säure beim Erwärmen in wss. Lsg.

Entsprechend den Verbb. der Pentamethylenreihe liefert der β-Ketohexamethylencarbonsäureester beim Kochen mit verd. H_2SO_4 Ketohexamethylen, Kp. 152—153° (unkorr.), beim Kochen mit überschüssigem konz. methylalkoh. KOH hauptsächlich Pimelinsäure. Die Einw. von konz. wss. Ammoniak verläuft jedoch anders als bei den Analogen der Pentamethylenreihe; wenn überhaupt, so wird Pimelinsäureamid dabei nur in geringer Menge gebildet; hauptsächlich entsteht der *$Δ^1$-Tetrahydroanthranilsäureester (Amino-2-cyklohexen-1-methylsäure-1-äthylester)*, perlmutterglänzende Krystallblättchen (aus A.), F. 74°.

Phenyl-1-cyklotetramethylen-3,4-pyrazolon-5 (XV.). B. aus Ketohexamethylencarbonsäureester und Phenylhydrazin in absol. äth. Lsg. oder ohne Verdünnungsmittel; farblose Krystalle (aus A.), F. 165°, ll. in verd. NaOH, schwieriger in verd.

XV. $\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2\cdot C \!=\!=\!= N \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO \end{matrix} > N\cdot C_6H_5$ XVI. $\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2\cdot C \!=\!=\!= N \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO \end{matrix} > NH$

SS. — *Cyklotetramethylen-3,4-pyrazolon-5* (XVI.). B. aus dem Ketoester und Hydrazinhydrat in alkoh. Lsg. bei Wasserbadwärme; farblose Krystalle (aus A.), F. 285—286°.

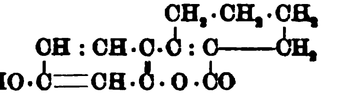
Bei der Reduktion des Ketohexamethylencarbonsäureesters mittels NaHg entsteht Hexahydrosalicylsäure (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2475; C. **94**. II. 745). — Mit Phenylisocyanat reagiert der Ketoester analog dem β-Ketopentamethylencarbonsäureester unter B. eines β-Ketohexamethylen-α-α-dicarbonsäureanilidesters, der selbst bei wochenlangem Stehen an feuchter Luft nur spurenweise unter Aufspaltung des Ringes in die entsprechende Anilidestersäure mit offener C-Atomkette übergeht. Kochen mit 2 Mol. methylalkoh. KOH führt zum *Carboxypimelinsäuremonoanilid (Heptandisäuremethylsäurephenylamid-2)*, $HO_2C\cdot(CH_2)_4\cdot CH(CO_2H)\cdot CONH\cdot C_6H_5$, farblose Nädelchen (aus h. W.), F. 162° (CO_2-Abspaltung), das beim Erhitzen über seinen F. in *Pimelinsäuremonoanilid (Heptanphenylamidsäure)*, $HO_2C\cdot(CH_2)_5\cdot CONH\cdot C_6H_5$, mkr. Prismen (aus sd. W.), F. 113—114°, übergeht.

Durch Methylierung nach dem Conrad-Limpach'schen Verf. giebt Ketohexamethylencarbonsäureäthylester den *α-Methyl-β-ketohexamethylencarbonsäureäthylester (Methyl-1-cyklohexanon-2-methylsäure-1-äthylester)*, farbloses, schwach menthonartig riechendes Öl, Kp_{12}. 108—109°, der durch verd. Alkalilauge zur nicht krystallisierenden *α-Methyl-β-ketohexamethylencarbonsäure* verseift wird; letztere liefert, besonders beim Erwärmen ihrer wss. Lsg., *α-Ketohexamethylen*, wasserhelle, schwach pfefferminzartig riechende Fl, Kp_{120}. 160—161°; Semicarbazon, F. 193—194° (Zers.).

Der α-Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester reagiert bei niederer Temperatur nur sehr langsam, schneller bei 140—160° mit Phenylhydrazin; das zunächst entstehende *Phenylhydrazon*, farblose Krystalle (aus A.), F. 82°, geht beim Kochen mit Eg. in das *Phenyl-1-methyl-3-cyklotetramethylen-3,4-pyrazolon-5*, Krystalle (aus A.), F. 135°, über. Kochen mit überschüssigem methylalkoh. KOH verseift den α-alkylierten Ketoester zu α-Methylpimelinsäure, F. 59°, Kochen mit geringen Mengen Na-Äthylat in alkoh. Lsg. wandelt ihn in α-Methylpimelinsäureester (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2683; C. **1900**. II. 893) um. Letzterer läßt sich durch Na zum

(bisher nicht rein erhaltenen) *γ-Methyl-β-ketohexamethylencarbonsäureester* kondensieren; beim Kochen mit verd. H_2SO_4 entsteht aus diesem α-Methylketohexamethylen.

α-β-Cyklotetramethylenumbelliferon (Formel nebenstehend). B. durch Kondensation von β-Ketohexamethylencarbonsäureester mit Resorcin mittels konz. H_2SO_4; farblose Kryställchen (aus A.), F. 203—204°. Die Lsgg. in Alkalien, Ammoniak u. konz. H_2SO_4 fluorescieren deutlich blau. (LIEBIG's Ann. 317. 27—109. 28/6. München. Chem. Lab. der königlichen Akademie der Wissenschaften.) HELLE.



Hans Mehner, *Zur Kenntnis der Ester der Anthranilsäure.* H. ERDMANN hat angegeben, daſs aus Anthranilsäuremethylester und Ameisensäureäthylester durch Natrium *o-Aminobenzoylameisensäureäthylester*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, entstände (S. 348). Die von ERDMANN angenommene Analogie mit der Umwandlung des Anthranilsäureesters zu o-Aminobenzoylessigester, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, durch Essigsäureäthylester trifft aber nicht zu, da beim Ameisensäureester das zur Abspaltung zweier Moleküle A. aus dem ursprünglichen Additionsprod., $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(OC_2H_5)(OCH_3) \cdot ONa$, nötige zweite Wasserstoffatom fehlt (vgl. die CLAISEN'sche Theorie der B. des Acetessigesters). Der von ERDMANN entdeckte Ester vom F. 49° hat auch nicht die angegebene Konstitution, sondern ist *Formylanthranilsäureäthylester*, $C_{10}H_{11}O_3N = HCO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Darst. nach H. ERDMANN. Gemisch von Krystallen, F. 49°, und Öl. Die Krystalle erhält man aus Lg. als schön ausgebildete, farblose Nadeln oder derbere Prismen, F. 57°. Das Öl verhält sich chemisch sehr ähnlich. Die Konstitution der Verbb. ergiebt sich aus folgendem: Durch Phenylhydrazin entsteht kein Hydrazon und durch Essigsäureanhydrid kein Acetylderivat; die Verb. enthält also weder Keto-, noch Amidogruppe. Durch Natriumnitrit und Salzsäure geht sie langsam in Lösung unter B. eines Diazoniumsalzes; dieses ist aber kein Derivat der Amidobenzoylameisensäure, sondern unter Abspaltung der Formylgruppe entstandener *Diazobenzolchlorid-o-carbonsäureäthylester*, $C_6H_4(N_2Cl) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, denn durch Anilin entsteht daraus *Diazoaminobenzol-o-carbonsäureäthylester*, $C_{15}H_{15}O_2N_3 = C_6H_4(N_2 \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Gelbe Nadeln aus A., F. 76°. Ist dem Methylester (s. MEHNER, J. pr. Chem. [2] 63. 263; C. 1901. I. 1369) sehr ähnlich. Dieselbe Verb. entsteht direkt aus Anthranilsäureäthylester durch Diazotieren und Kuppeln. Beim Kochen mit verd. A. liefern beide Präparate *n-Phenylphen-β-triazon*, $C_9H_{11}O_2N = C_6H_4{<}{}^{CO}_{N_2}{>}NC_6H_5$ (s. a. a. O.).

Der ERDMANN'sche Körper destilliert bei 90—100 mm nicht mehr unzersetzt, sondern bildet zum Teil Anthranilsäureester zurück; der Körper hat das einfache Molekulargewicht u. enthält eine Äthylgruppe, da nach dem Verseifen mit Schwefelsäure die Jodoformrk. sich erhalten läſst. Er läſst sich auch aus Anthranilsäureäthylester u. Ameisensäure gewinnen. Beim Erwärmen mit wasserfreier S. auf 100° entsteht zwar nur das Formiat, bei 125—130° im Rohr aber das Formylderivat; ebenso mit Oxalsäure u. überschüssigem Glycerin. — Formylanthranilsäureäthylester giebt beim Erwärmen mit P_2O_5 einen äuſserst widerlichen, zum Husten reizenden Geruch von *Phenylcarbamin-o-carbonsäureäthylester*.

Auch der ölige Teil des nach ERDMANN gewonnenen Destillates enthält keinen Aminobenzoylameisensäureester, sondern u. a. *Formylanthranilsäuremethylester*, denn durch Diazotieren und Kuppeln mit Anilin bildet sich *Diazoaminobenzol-o-carbonsäuremethylester*, $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_4(N_2 \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$, F. 71°. *Anthranilsäuremethylester* bildet mit krystallisierter Ameisensäure zuerst das Formiat $C_9H_{11}O_4N = C_8H_9O_2N \cdot HCO_2H$, farblose Nadeln aus Lg., F. 58°, in W. u. A. sl.; bei 130° erhält

man *Formylanthranilsäuremethylester*, $C_9H_9O_3N = C_6H_4(NH\cdot COH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kugelförmig aggregierte Nädelchen u. derbere Kryställchen aus Lg., F. 54°. Bleibt leicht überschmolzen. Giebt mit P_2O_5 ein Isonitrilderivat.

Vf. erklärt die B. des Formylanthranilsäureäthylesters aus Anthranilsäuremethylester durch Anlagerung von Natriumäthylat an Formylanthranilsäuremethylester zum gemischten Orthosäureestersalz, $CHO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C(OCH_3)(OC_2H_5)\cdot ONa$, welches durch verd. Essigsäure so zerfällt, dafs neben dem Methyl- der Äthylester entsteht.

Acetylanthranilsäuremethylester, $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. B. Durch Acetanhydrid in der Kälte. Weifse, derbe Krystalle aus Lg., F. 100—101° (vergl. Erdmann, DRP. 113942). — *Acetylanthranilsäureäthylester*, $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. B. Durch sd. Acetanhydrid. Farblose Nadeln oder Prismen aus Lg., F. 64—65°. — *Benzoylanthranilsäureäthylester*, $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. B. In Pyridinlsg. durch Benzoylchlorid. Feine, farblose Nadeln aus A. oder derbere aus Lg., F. 98°. — *Benzoylanthranilsäuremethylester*, $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. Farblose Nadeln, F. 100°. (J. pr. Chem. [2] **64**. 70 bis 85. 24/7. [6/7.] Dresden. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) Rassow.

Eug. Theulier, *Eigenschaften der Orangenblütenöle der Ernte 1901.* Vf. teilt die Eigenschaften der in gewöhnlicher Weise, d. h. durch Abdestillation von 1 kg W. pro kg Blüten erhaltenen *Neroliöle* mit. Die zwischen dem 16. Mai u. 2. Juni aus Blüten verschiedener Herkunft in einer Ausbeute von 0,910—1,310‰ gewonnenen Öle hatten D^{15}. 0,869—0,8726, die optische Drehung: +2° 50′ bis +7° 20′, einen Estergehalt von 8,08—14,7% berechnet auf Linalylacetat; die Ermittelung des Gehaltes an Anthranilsäuremethylester nach der von A. Hesse u. O. Zeitschel (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 296; C. **1901**. I. 630) angegebenen Methode ergab zwischen 0,42 u. 1,10% bei den verschiedenen Ölen wechselnde Resultate. Das Mittel für die untersuchten Öle war 0,7% in Übereinstimmung mit dem von Hesse und Zeitschel angegebenen Resultat. Die Blüten aus Golfe Juan und Vallauris geben die höchste Ausbeute an Öl. Trockenes, warmes Wetter erhöht, Regenwetter vermindert die Ölausbeute. — Eine Probe eines Öles aus den Blüten der süfsen Orange hatte D^{15}. 0,866, $[\alpha]_D = +29° 31'$, Estergehalt (berechnet auf Linalylacetat): 6,35%. Das Öl enthielt keinen Anthranilsäuremethylester. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 762 bis 764. 5/8.) Hesse.

A. Haller und **A. Guyot**, *Synthese des Hexamethyltriamidodiphenylenphenylmethans und des sich von ihm ableitenden Farbstoffes.* Die Arbeit wurde zu dem Zweck unternommen, festzustellen, wie weit die Eigenschaften eines Triphenylmethanfarbstoffes modifiziert würden, wenn man ihm zwei in der o-Stellung zum Methankohlenstoff stehende H-Atome entzieht und ihn dadurch in einen Diphenylenphenylmethan- oder Phenylfluorenfarbstoff verwandelt. Die Darst. des von den Vff. zur Unters. gewählten Diphenylenphenylmethan- oder Phenylfluorenfarbstoffes, des Hexamethyltriamidophenylfluorens, mufste den Beobachtungen von O. Fischer u. Schmidt, Stedel, Graebe u. Ullmann zufolge durch Diazotierung des o-Amidohexamethyltriamidotriphenylmethans (o-Amidoderivat der Leukobase des Krystallvioletts) zu erreichen sein. — In salzsaurer Lsg. bildete sich das Fluorenderivat nicht, vielmehr entstand in schwach salzsaurer Lsg. fast ausschliefslich *o-Oxyhexamethyltriamidotriphenylmethan*, $C_{25}H_{31}ON_3$, feine Nadeln aus A., F. 173°, unl. in wss., l. in alkoh. Kalilauge u. in konz. salzsaurer Lsg. als einziges Reaktionsprod. das *o-Chlorhexamethyltriamidotriphenylmethan*, $C_{25}H_{30}N_3Cl$, feine, weifse Nadeln, F. 170°, swl. in sd. A., ll. in Bzl. und Chlf., liefert bei der Oxydation mittels PbO_2 einen krystallinischen, blauen Farbstoff ohne besonderes Interesse.

Die Diazotierung in schwach schwefelsaurer Lsg. führte gleichfalls zu dem eben

erwähnten o-Oxyhexamethyltriamidotriphenylmethan, dagegen entstand, wenn die Operation in Ggw. von nahezu konz. H_2SO_4 ausgeführt wurde, neben dem o-Oxyderivat in einer Ausbeute von 30—35% das gesuchte *Hexamethyltriamidophenylfluoren*, $C_{25}H_{29}N_3$:

$$(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH{<}\begin{matrix}C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\ C_6H_3(N[CH_3]_2)(N:N\cdot SO_4H)\end{matrix} =$$

$$N_2 + H_2SO_4 + (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH{<}\begin{matrix}C_6H_3\cdot N(CH_3)_2\\ |\\ C_6H_3\cdot N(CH_3)_2\end{matrix}.$$

Zur Darst. dieser Verb. löst man 19,4 g o-Amidohexamethyltriamidotriphenylmethan in einer Mischung aus 50 ccm konz. H_2SO_4 u. 30 ccm W., setzt zu der auf 0° abgekühlten Fl. eine Lsg. von 3,45 g $NaNO_2$ in 50 ccm konz. H_2SO_4, läfst die M. ½ Stde. stehen, erhitzt sie auf dem Wasserbade bis zur völligen Zers. der Diazoverb., verd. mit W. und macht in der Kälte mit Natronlauge stark alkalisch. Setzt man während der Neutralisation einige Kubikzentimeter Ä. zu, so fällt der Nd. krystallinisch aus. Man löst ihn zwecks Trennung vom beigemengten o-Oxyhexamethyltriamidotriphenylmethan in 100 ccm A. unter Zusatz von 15 ccm konz. HCl u. versetzt die sd. Fl. mit einer sd. alkoh. Kalilauge bis zur alkal. Rk. Das Phenol bleibt in Lsg., während das Fluorenderivat ausgefällt wird. Feine, weifse Nadeln aus Bzl., F. 214°, swl. in A., wl. in k., zl. in sd. Bzl., geben in alkoh. Lsg. mit Chloranil eine grünblaue Färbung, die auf Zusatz von W. in Blauviolett umschlägt. — Die B. des Hexamethyltriamidophenylfluorens ist nicht auf eine sekundäre Abspaltung von W. aus dem o-Oxyhexamethyltriamidotriphenylmethan zurückzuführen, denn es gelang nicht, aus letzterer Verb. durch Erhitzen mit konz. H_2SO_4 das Fluorenderivat darzustellen.

Durch Oxydation mittels PbO_2 geht das Hexamethyltriamidophenylfluoren in den entsprechenden blauen *Farbstoff* über. Das Chlorhydrat, $C_{25}H_{30}N_3Cl + 2{,}5\,H_2O$, krystallisiert sehr leicht aus A. + Ä. in langen, starken Kupferglanz zeigenden Nadeln, sl. in h. W., unl. in Kochsalzlsg., lösl. in W. mit blauvioletter, in A. mit grünlichblauer Farbe, verlieren 1,5 Mol. W. bei 100°, das letzte Mol. W. erst bei 160° unter Zers. — Ein Vergleich dieses Farbstoffes mit dem Krystallviolett, von dem er sich nur durch die Fluorenbindung unterscheidet, liefs erkennen, dafs durch die Verkettung der beiden Benzolkerne die Nüance etwas nach Blau verschoben wird, im allgemeinen aber der Farbstoff keine wesentlich anderen Eigenschaften erhält. Der neue Farbstoff ist, wie das Krystallviolett, empfindlich gegen SS. und Alkalien, etwas lichtechter wie dieses; er besitzt eine geringere Affinität zur tierischen u. eine schwache Substantivität gegenüber der pflanzlichen Faser, die gleiche Färbekraft und keine Fluoreszenz. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1527; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 750—57. 5/8.) DÜSTERBEHN.

M. Gomberg, *Über dreiwertigen Kohlenstoff. (Dritte Arbeit.)* Vf. hat früher bei Einw. von Metallen auf Triphenylchlormethan einen ungesättigten KW-stoff, *Triphenylmethyl* erhalten (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 757; Amer. Chem. J. **25**. 320; C. **1900**. II. 1275; **1901**. I. 1101). In CS_2 oder Bzl. als Lösungsmittel blieb er in Lsg., bei Anwendung von Ä. oder Essigäther schieden sich durchsichtige Krystalle aus. Wie nun gefunden wurde, stellen diese nicht den reinen KW-stoff, sondern seine Verb. mit Ä., resp. Essigäther dar.

Bei Einw. von Zn auf Triphenylchlormethan in absol. Ä. bildet sich eine dunkle, zähe M., und zugleich farblose Krystalle. Die dunkle M., welche im verschlossenen Rohr allmählich völlig verschwindet nach einigen Wochen, ist eine Verb. von Zinkchlorid mit Triphenylchlormethan u. identisch mit der in Bzl.-Lsg. erhaltenen gelben M., welche irrtümlich für eine Verb. von Zinkchlorid mit Bzl. gehalten worden ist.

In Essigäther ist das Doppelsalz II. und bildet sich daher nicht. Leicht aber entsteht es auch beim Hinzufügen einer Lsg. von Zinkchlorid in Ä. oder Essigäther zu einer solchen von Triphenylchlormethan in Bzl. Dieses Salz krystallisiert nicht, dagegen wurden mit anderen Triphenylhalogenmethanen gut krystallisierende Doppelsalze der Zus. $2(C_6H_5)_3CCl \cdot 3HgCl_2$, $(C_6H_5)_3CBr \cdot 3HgBr_2$, $(C_6H_4CH_3)_3CCl \cdot ZnCl_2$, $(C_6H_4CH_3)_3CCl \cdot HgCl_2$, $(C_6H_4CH_3)_3CCl \cdot FeCl_3$ erhalten, über welche später berichtet werden soll.

Die neben der dunklen M. sich bildenden Krystalle erwiesen sich nicht als Triphenylmethyl, sondern als eine Verb. dieses KW-stoffs mit Ä. der Zus. $2(C_6H_5)_3C + (C_2H_5)_2O$. Bei Anwendung von Essigäther entsteht eine analoge Verb. $2(C_6H_5)_3C + CH_3 \cdot COOC_2H_5$, farblose Krystalle, welche bald hellgelb werden u. beständiger sind als die Ätherverb. Es kann noch nicht entschieden werden, ob hier Krystallisations- oder Konstitutionsäther vorliegt. Im ersteren Fall sollte der Ä. im Vakuum über H_2SO_4 fortgehen, was nicht der Fall ist. Liegt die zweite Möglichkeit vor, welche bei der stark ungesättigten Natur des Triphenylmethyls nicht undenkbar ist, so könnte den beiden Verbb. mit Ä., resp. Essigäther folgende Konstitution zukommen:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!>\!O\!<\!\begin{matrix} C(C_6H_5)_3 \\ C(C_6H_5)_3 \end{matrix} \quad \text{resp.} \quad \begin{matrix} CH_3CO \\ C_2H_5 \end{matrix}\!>\!O\!<\!\begin{matrix} C(C_6H_5)_3 \\ C(C_6H_5)_3 \end{matrix}.$$

Es läge dann ein Fall von vierwertigem Sauerstoff vor. Die Unters. hierüber soll fortgesetzt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 496—502. Juli. [29/6.] University of Michigan. Chem. Lab.) FAHRENHORST.

A. Haller u. **H. Umbgrove**, *Über neue Derivate der Tetrachlordialkylamidobenzoylbenzoësäure und Tetrachlordialkylamido-m-oxybenzoylbenzoësäure. Die korrespondierenden Dialkylamidoanthrachinone und -oxyanthrachinone.* (Vergl. S. 301.) *Tetrachlornitrosodimethylamidobenzoylbenzoësäure*, $C_{16}H_{10}O_4N_2Cl_4 + H_2O = COOH \cdot C_6Cl_4 \cdot CO \cdot C_6H_3[N(CH_3)_2](NO) + H_2O$. Man trägt in kleinen Portionen $NaNO_2$ in eine Eg.-Lsg. der Tetrachlordimethylamidobenzoylbenzoësäure ein, läfst das Gemisch einige Zeit stehen, destilliert den Eg. im Vakuum ab, neutralisiert mit Na_2CO_3 und zers. das sich abscheidende Na-Salz in wss. Lsg. durch H_2SO_4. Gelbe Schuppen aus Methylalkohol, F. 129—130°, fast unl. in W., l. in A., wl. in Methylalkohol, verliert sein Krystallw. bei 110° u. schm. dann bei 145°. — *Tetrachlornitrodimethylamidobenzoylbenzoësäure*, $C_{16}H_{10}O_5N_2Cl_4 = COOH \cdot C_6Cl_4 \cdot CO \cdot C_6H_3[N(CH_3)_2](NO_2)$, dargestellt durch Einw. von rauchender HNO_3 auf eine Eg.-Lsg. der Säure, gelbe Schuppen aus Methylalkohol, F. 147°. — *Tetrachlordiäthylamido-m-oxybenzoylbenzoësäure*, $C_{18}H_{15}O_4NCl_4 = COOH \cdot C_6Cl_4 \cdot CO \cdot C_6H_3[N(C_2H_5)_2](OH)$, dargestellt nach dem Verf. des DRP. Nr. 87068 (C. **96**. II. 613) durch Erhitzen von Diäthyl-m-amidophenol und Tetrachlorphtalsäureanhydrid im Ölbade auf 150°, farblose Krystalle aus A., F. 198°, l. in den AA., ll. in Eg., wl. in Bzl. und Toluol. Beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf 180° zers. sich die S. in Tetrachlorophtalsäure u. Diäthyl-m-amidophenol, welch' letzteres sich mit der unzers. gebliebenen S. zu Tetrachlortetraäthylrhodamin verbindet. Beim Erhitzen der S. mit der entsprechenden Menge Dimethyl-m-amidophenol in Ggw. von konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade entsteht das *Tetrachlordimethyldiäthylrhodamin*, $C_{26}H_{22}O_3N_2Cl_4$, kleine, bronzeviolette Krystalle aus Methylalkohol.

Tetrachlordiäthylamido-m-oxybenzylbenzoësäure, $C_{18}H_{17}O_3NCl_4 = COOH \cdot C_6Cl_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3[N(C_2H_5)_2](OH)$, dargestellt durch Reduktion des Benzoylderivats in Eg.-Lsg. mittels Zn u. HCl, weifse Krystallwarzen aus Methylalkohol, F. 205°. — *Tetrachlordiäthylamidoanthrachinon*, $C_{18}H_{13}O_2NCl_4 = C_6Cl_4<(CO)_2>C_6H_3 \cdot N(C_2H_5)_2$, dargestellt nach HALLER u. GUYOT (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1544; C. **98**. II. 210) durch Erhitzen von Tetrachlordiäthylamidobenzylbenzoësäure mit der zehnfachen

Menge konz. H_2SO_4 und Oxydieren des gebildeten Oxanthranols mit $FeCl_3$, lange, dunkelrote Nadeln aus Toluol, F. 144°, l. in Bzl., wl. in den AA., ll. in Eg., bildet ein grün gefärbtes Sulfat, welches sich mit W. rasch zers. — *Tetrachlordiäthylamido-m-oxyanthrachinon*, $C_{18}H_{13}O_3NCl_4 = C_6Cl_4<(CO)_2>C_6H_2[N(C_2H_5)_2](OH)$, dargestellt durch 20 Minuten langes Erhitzen der Tetrachlordiäthylamido-m-oxybenzylbenzoësäure mit der achtfachen Menge H_2SO_4 von 30°/₀ Anhydridgehalt und Eingiefsen der Reaktionsm. in k. W., bronzeviolette Schuppen aus Eg. und A., F. 192°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 745—49. 5/8.) DÜSTERBEHN.

Joh. Möller, *Über die elektrolytische Reduktion des o-Nitroanthrachinons in alkalischer und des 1,5- und des α-Dinitroanthrachinons in saurer Lösung.* (S. 307.) Die Kathodenlsg. bestand aus einer Lsg. von 1 g der Nitroverb. und 10 g Natriumacetat in 300 g A., die Kathode bildet ein Nickeldrahtnetz. Die Anodenfl. (10°/₀ Sodalsg.) war durch ein Diaphragma getrennt, die Stromzuleitung geschah durch eine Platinelektrode. Die Reduktion wurde bei Siedetemperatur des A. bei 6—7 Volt Spannung und 0,9 Amp. auf 1 qdm durchgeführt. Das Ergebnis unterscheidet sich nicht von dem beim Arbeiten in saurer Lsg. Der violette Farbstoff trat nicht auf, doch trat bisweilen eine Grünfärbung auf, für welche es unentschieden bleibt, ob sie von intermediär entstehendem o-Hydroxylaminanthrachinon herrührt. — Bei den Verss. mit 1,5-Dinitroanthrachinon, das nach RÖMER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 366) dargestellt wurde, wurde 1 g in 310 g Eg. und 30 g konz. H_2SO_4 gel. Die Anodenfl. war 10°/₀ H_2SO_4, die Elektroden bestanden aus Platin. Die Temperatur war 95 bis 100°, die Spannung 3—3,5 Volt, die Stromdichte 1,1 Amp. für den qdm. Das Prod. der Reduktion ist das von RÖMER beschriebene 1,5-Diamidoanthrachinon, welches metallglänzende, tiefrote Nadeln bildet. Die Ausbeute ist gering, als Hauptprod. tritt ein in Natronlauge mit blauer Farbe löslicher Stoff auf. Die unter gleichen Bedingungen durchgeführte Reduktion des α-Dinitroanthrachinons von BÖTTCHER und PETERSEN (LIEBIG's Ann. **160**. 147) ergab unter gleichen Verhältnissen nach Abdestillieren der Kathodenfl., Verd. mit W. und Neutralisieren mit Alkali einen dunkelroten Nd., der vorwiegend aus einem in NaOH mit blauer Farbe l. Stoff und zum geringen Teil aus α-Diamidoanthrachinon bestand. Die in NaOH l. Stoffe sind jedenfalls nicht Diamidodioxyanthrachinone. Es ist zu erwarten, dafs bessere Ausbeuten bei Verwendung von Zinnkathoden erzielt werden. (Z. f. Elektrochemie 7. 797—800. 8/8. Braunschweig. Techn. Hochschule. Lab. f. analyt. u. techn. Chemie.) BÖTTGER.

Herman Decker, *Über Nitrochinolone und Nitrocarbostyrile.* Es sind in der Litteratur sieben Isomere *Nitrochinolone* beschrieben, während theoretisch nur sechs, und da alle sieben die Nitrogruppe im Benzolring enthalten, nur vier möglich sind. Vf. hat diese Verbb. neu untersucht und auch die Nitrierung der Alkylchinolone u. Nitroalkylchinolone durchgeführt. Dargestellt wurden bisher: (α)-Nitrocarbostyril (F. >320°) und (β)-Nitrocarbostyril (F. 260°) aus α- u. β-Nitro-o-amidozimmtsäure; (γ)-Nitrocarbostyril (F. 280°) aus Carbostyril durch Nitrierung; (δ)-Nitrocarbostyril (F. 165°) aus (δ)-Nitro-α-bromchinolin; (ε)-Nitrocarbostyril (F. 304°) aus (ε)-Nitro-α-bromchinolin und aus ana-Nitrochinolin, ist also ana-Nitrocarbostyril (CLAUS und SETZER, J. pr. Chem. [2] **53**. 293); (ζ)-Nitrocarbostyril (F. 263°) aus ζ-Nitro-α-bromchinolin; o-Nitrocarbostyril (F. 168°) aus m-Nitro-o-amidozimmtsäureamid (von MILLER und KINKELIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1711).

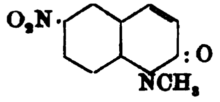
Vf. hat zuerst die p- u. m-Nitroalkylchinolone dargestellt; dann die γ-, δ-, ε- u. ζ-Nitrocarbostyrile zur Identifizierung in die Nitroalkylchinolone übergeführt, ferner Chinoliniumalkylsalze zu Nitrochinolonen oxydiert und schliefslich Alkylchinolone nitriert.

Darstellung der p-Nitroalkylchinolone. *p-Nitrochinolin.* B. Aus

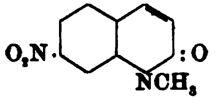
p-Nitranilin nach KNUEPEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 709; C. **96**. I. 967), F. 149°; Ausbeute gut. Sein Jodmethylat (vgl. LA COSTE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 669) liefert, in verd. A. oxydiert, *p-Nitro-N-methyl-α-chinolon*, $C_{10}H_8O_3N_2$ = I. Leichte, hellgelbe Nädelchen aus A., derbe Krystalle aus k. Bzl. F. 222°. Sublimiert teilweise unzers. — *p-Nitro-N-äthyl-α-chinolon*, $C_{11}H_{10}O_3N_2$. Darst. Aus p-Nitrochinolinjodäthylat. Zarte, hellgelbe Nädelchen aus sd. A., derbe, gelbe Spieſse aus Bzl. F. 183°. Sublimiert fast unzers. — Darstellung der m-Nitroalkylchinolone. *m-Nitrochinolin*, Darst. s. S. 486. — *m-Nitrochinolinjodmethylat* (vergl. CLAUS und MASSAU, J. pr. Chem. [2] **48**. 172), rubinrote Krystalle. Reagiert wie das ana-Nitroprod. — m-Nitro-N-methyl-α-chinolon, $C_{10}H_8O_3N_2$ = II. Darst. Aus dem Nitrochinolinjodmethylat oder -methylsulfat (farblose Krystalle) durch Oxydation. Gelbe Nadeln aus h. A. F. 198—199°. In Bzl. ll. — *m-Nitrochinolinjodäthylat*, $C_{11}H_{11}O_2N_2J$. Prachtvolle, groſse, rubinrote Nadeln aus A. 100 Tle. W. lösen bei 20° 7,93 Tle. — *m-Nitro-N-äthyl-α-chinolon*, $C_{11}H_{10}O_3N_2$. B. Aus dem Jodäthylat durch Oxydation. Glänzende Nadeln aus warmem A. F. 168—169°.

Mit **M. Kasatkin.** Stellungsnachweis im sogen. (γ)-Nitrocarbostyril. Dargestellt aus Carbostyril durch HNO_3 (vgl. FRIEDLÄNDER und LAZARUS, LIEBIG's Ann. **229**. 245; FREER und KOENIGS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 2396). Das Natriumsalz giebt mit Jodmethyl bei 140° im Rohr p-Nitro-N-methyl-α-chinolon, F. 222°, und mit Jodäthyl p-Nitro-N-äthyl-α-chinolon, F. 183°. Die γ-Verb. ist also *p-Nitrocarbostyril (1-Oxy-6-nitrochinolin)* = III.; ein isomeres Nebenprod. wurde nicht beobachtet. — Das Nitrobromcarbostyril vom F. 308—310° (DECKER, J. pr. Chem. [2] **45**. 55) ist dann 2-Oxy-3-brom-6-nitrochinolin = IV.

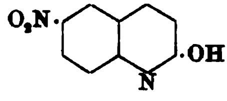
I.



II.

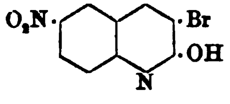


III.

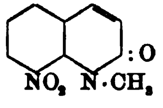


Mit **G. Pollitz.** Darstellung von Alkylchinolonen aus Nitro-α-bromchinolinen. *α-Bromchinoline* gehen beim Kochen mit konz. Salzsäure leicht in Chinolone über (s. J. pr. Chem. [2] **41**. 53). — *(δ)-Nitro-α-bromchinolin*, $C_9H_5O_2N_2Br$, F. 146°, und *(ε)-Nitro-α-bromchinolin*, $C_9H_5O_2N_2Br$, F. 111°, bilden ebenso glatt Nitrocarbostyrile. Da (ε)-Nitrocarbostyril bei der Alkylierung ein Methyl- u. Äthylchinolon vom F. 135° und 166° liefert, bestätigt sich die Angabe von CLAUS und SETZER (J. pr. Chem. [2] **53**. 293), daſs diese Verbb. der ana-Reihe angehören. — *(δ)-Nitrocarbostyril* vom F. 163° liefert, als Natriumsalz mit CH_3J behandelt, ein neues *Nitro-N-methylchinolon*, $C_{10}H_8O_3N_2$, das, weil die m-, p- und ana-Verbb. bekannt sind, als o-Verb. = V. anzusehen ist. Darst. Aus δ-Nitrocarbostyril durch

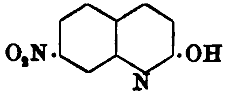
IV.



V.



VI.



sd. Dimethylsulfat und konz. Natronlauge. Zentimeterlange, biegsame, blonde Nadeln aus A. von 50—60%. F. 124—125°. In A., Bzl. etc. ll. Schm. unter sd. W. — *o-Nitro-N-äthylchinolon*, $C_{11}H_{10}O_3N$. B. Durch Jodäthyl. Zarte Nädelchen aus verd. Methylalkohol, groſse Platten aus konzentriertem. F. 92°. Sublimiert. In A., Bzl. etc. sll. — *(δ)-Nitrocarbostyril* ist der Hauptsache nach *o-Nitrocarbostyril* (F. 168°; s. VON MILLER u. KINKELIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1711). Bei der Nitrierung von α-Bromchinolin bilden sich also in normaler Weise das ana-(ε)- und o-(δ)-Nitrobromchinolin. Dagegen ist das dritte von CLAUS und POLLITZ (J. pr. Chem. [2]

41. 42) aus dem rohen Nitrierungsprod. gewonnene sogen. *ζ-Nitrobromchinolin* ein durch Krystallisation nicht trennbares Gemisch von ana- und o-Verb., denn bei der Überführung in das Methylchinolon erhält man ein Prod., das aus salzsaurer Lsg. mit W. gefällt, sich in ana- und o-Nitromethylchinolon trennen läfst. Die ζ-Verbb. sind also zu streichen.

Nitrierung von Chinolinalkyliumsalzen. *Chinolinmethylsulfat* (sehr zerfliefsliche Nadeln) bildet mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte ein ana-Nitroprod., das mit Ferricyankalium in *ana-Nitromethylchinolon*, F. 166°, übergeht. Das o-Prod. entsteht nicht; wahrscheinlich verhindert das Methyl am Stickstoff die Besetzung der o-Stellung.

N-Methylchinolon wird von HNO_3 (D. 1,4) bei 50—60° ausschliefslich in p-Nitro-N-methyl-α-chinolon, F. 222°, übergeführt. Bei längerem Stehen mit Salpeterschwefelsäure oder beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure entsteht ein Gemenge von Mono-, Di- und Triderivaten, aus welchem das Dinitroprod. sehr schwer zu isolieren ist; die Triderivate erhält man leicht rein durch energische Nitrierung der Mono- u. Dinitroverb. — *Trinitromethylchinolon*, $C_{10}H_6O_7N_4$ = $C_9H_3(NO_2)_3ON \cdot CH_3$. Schöne, glänzende, hellgelbe Nadeln aus viel sd. Bzl. oder Xylol. F. 208 bis 210°. Nur in konz. SS. ll.; l. in mehr als 100 Teilen sd. Bzl. oder Xylol. Beim Verdunsten der Lsgg. erhält man Nadeln mit Krystallkohlenwasserstoff, die leicht verwittern.

N-Äthylchinolon liefert mit HNO_3 (D. 1,4) *p-Nitro-N-äthyl-α-chinolon*, $C_{11}H_{10}O_3N_2$ = $C_9H_5(NO_2)O \cdot N \cdot CH_3$. Hellgelbe Nädelchen, F. 183°; identisch mit dem Prod. aus Nitrocarbostyril. — *Trinitroäthyl-α-chinolon*, $C_{11}H_8O_7N_4$ = $C_9H_3(NO_2)_3ON \cdot CH_3$. B. Durch energische Nitrierung von Äthylchinolon oder seinem Mono- u. Dinitroderivat. Zartes Krystallpulver aus A., kleine, derbe, dunkelgelbe Kryställchen aus Bzl. oder Xylol. F. 224°. In h. A. wl. Ein isomeres Prod. zeigte den F. 173° u. krystallisierte mit oder ohne Bzl. In h. Natronlauge sind beide mit roter Farbe l.

Zur Theorie der Nitrierung der Chinolone. Die Nitrierung der N-Alkylchinolone verläuft wie die des Carbostyrils mit viel gröfserer Leichtigkeit als die des Chinolins, und es entsteht nur das p-Nitroprod. Chinolin verhält sich bei der Nitrierung etwa wie α-Nitronaphtalin, Carbostyril und die Chinolone wie 1-Nitro-2-oxynaphtalin.

Nitrierung der m-Nitrochinolone. *m-Trinitro-n-methyl-α-chinolon*, $C_{10}H_6O_7N_4$ = $C_9H_3(NO_2)_3ON \cdot CH_3$. B. Aus m-Nitromethylchinolon durch HNO_3 (D 1,5) auf dem Wasserbad. Ausbeute 50%. Prachtvolle, grofse, orangegelbe, mefsbare Krystalle aus dem Nitrierungsgemisch durch 1 Vol. W. F. 249° (von 200° an beginnende Zers.). In Bzl. u. Toluol swl. — *m-Trinitro-N-äthylchinolon*, $C_{11}H_8O_7N_4$. Darst. wie bei der Methylverb. Prächtige, mefsbare, zusammengewachsene Tafeln aus Salpetersäure. F. 237° unter Zers. Beide Verbb. sind in w. Natronlauge mit orangeroter Farbe l.

m-Nitrocarbostyril, $C_9H_6O_3N_2$ = VI. Darst. m-Nitrochinolin wird mit unterchloriger S. behandelt und das farblose Anlagerungsprod. mit Natronlauge von 5% zers.; konz. Natronlauge fällt das Natriumsalz, das durch verd. SS. zerlegt wird. Glänzende, hellgelbe, zerbrechliche Nadeln aus 1000 Tln. Amylalkohol. F. ca. 340°. Sublimiert teilweise unzers. In den gebräuchlichen organischen Mitteln swl.; 100 Tle. Bzl. l. 0,001 Tl. Natriumsalz, goldgelbe, weiche, glänzende Nadeln; verliert bei 120° Krystallwasser und wird orange; in schwacher w. Natronlauge sl.

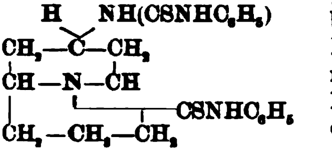
Konstitution des (α)- und (β)-Nitrocarbostyrils. Aus o-Amidozimmtsäure entstehen zwei Nitroprodd. (Friedländer und Lazarus, Liebig's Ann. 229. 242) und aus diesen die beiden Nitrocarbostyrile. (α)-*Nitrocarbostyril* ist identisch mit der vom Vf. hergestellten m-Verbindung, und die zugehörige (α)-S. ist demnach 4-Nitro-2-amidozimmtsäure, F. 240°. — (β)-*Nitrocarbostyril* ist entweder

verunreinigtes p-Nitrocarbostyril, oder die Nitrogruppe steht in dem Pyridinring, und die zugehörige S. ist dann eine in der Seitenkette substituierte Amidozimmtsäure. FF. der Benznitrocarbostyrile und -alkylchinolone:

	$o\text{-}NO_2$	$m\text{-}NO_2$	$p\text{-}NO_2$	$ana\text{-}NO_2$
Carbostyrile	168°	340°	280°	304°
Methylchinolone	124°	199°	222°	167°
Äthylchinolone	93°	168°	183°	135°

(J. pr. Chem. [2] **64**. 85—101. 24/7. [Juni.] Moskau. Chem. Univ.-Lab. Abtlg. von Prof. MARKOWNIKOFF.) RASSOW.

A. Piccinini und **G. Cortese**, *Studien über die Reduktion des Granatoninoxims und des Methylgranatonins.* I. Granatoninoxim, $C_8H_{14}ON_2$. Dasselbe, ganz analog wie das Oxim des Methylgranatonins (vgl. PICCININI und QUARTAROLI, Gaz. chim. ital. **29**. II. 117; C. **99**. II. 828) bereitet, stellt eine M. farbloser Kryställchen, F. 199°, bei etwa 180° erweichend, dar. Liefert, in wenig W. gel., auf Zusatz einer 10°/$_0$ig. Na_2CO_3-Lsg. mit C_6H_5COCl das entsprechende *Benzoylderivat*, $C_{15}H_{18}O_2N_2$, aus A. glänzende Blättchen, F. 165°, u. in wss. HCl-Lsg. mit Pikrinsäure ein Pikrat, $C_8H_{14}ON_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, Nadeln, ll. in A. und Ä., F. 230°, bei 215° etwas sich zers. Bei der Reduktion verhält es sich ganz analog dem Methylgranatoninoxim, d. h. mit Na und Amylalkohol bildet es das *ψ-Granatylamin*, $C_8H_{16}N_2$, aus PAe. kleine, farblose, hygroskopische Prismen, F. 125°, die begierig an der Luft CO_2 anziehen. Dasselbe liefert bei der Behandlung in alkoh. Lsg. mit der gleichen Menge Phenylisothiocyanat den entsprechenden *Phenylthioharnstoff*, $C_{22}H_{26}N_4S_2$, nebenstehender Formel, aus CH_3OH farbloses, amorphes Pulver, F. 216°. Pikrat, $C_{20}H_{22}O_{14}N_8$, kleine, gelbe, prismatische Krystalle, wl. in A., zwischen 230 bis 247° sich zersetzend. Pt-Salz, hellgelbe Prismen, F. 256°. Au-Salz, gelbe Prismen, F. 208° unter geringer Zers., wl. in W. — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam u. Essigsäure entsteht ein Gemisch der beiden isomeren Granatylamine, aus dem durch fraktionierte Krystallisation ihrer Golddoppelsalze das leichter l. Au-Salz des *Granatylamins*, $C_8H_{16}N_2 \cdot (HAuCl_4)_2$, goldgelbe, lange, fadenförmige Krystalle, F. 238—239°, gewonnen wurde.



II. Methylgranatonin. Mit Zn und Essigsäure, Sn + HCl, Na + Amylalkohol geht dasselbe vollständig in *Methylgranatolin*, F. 100°, über, dagegen liefert es (10 g) mit W. (50 ccm) und überschüssigem 4°/$_0$ig. Natriumamalgam neben Methylgranatolin ein *Pinakon* des *Methylgranatonins*, $C_{18}H_{32}O_2N_2$, aus A. farblose, nadelförmige Prismen, F. 248°, wl. in W., Bzl. u. Ä. Au-Salz, $C_{18}H_{32}O_2N_2(AuHCl_4)_2$, aus sd. W. kleine, gelbe Prismen, F. 229°. Pt-Salz, kleine Prismen, bei etwa 260° sich zers. unter B. einer bei 285° schm. M. Pikrat, $C_{30}H_{42}O_{16}N_8$, aus wss. A. gelber Nd., bei 260° sich zers. — Das Pinakon fällt aus wss. $AgNO_3$-Lsg. Silberoxyd; sein Chlorhydrat bildet mit $HgCl_2$ ein Chlormerkurat, dünne Nadeln, F. 247°, und giebt auch mit Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Jodkaliumjodür u. Quecksilberjodkalium charakteristische Ndd. (Gaz. chim. ital. **31**. I. 561—70. 27/7. [1/4.] Bologna. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH.

Physiologische Chemie.

Em. Bourquelot u. **H. Hérissey**, *Über die Zusammensetzung des Eiweifses in dem Samen von Phoenix canariensis und über die chemischen Erscheinungen, welche*

die Keimung dieses Samens begleiten. Die Samen von Phoenix canariensis Hort. enthalten ein Horneiweiſs u. auſser einem kleinen Embryo 9,8 % W. und 8,62 % Fett. Bei der Hydrolyse der gepulverten Samen durch H_2SO_4 von steigender Konzentration entstand als Hauptprod. *Mannose.* Aus der Widerstandsfähigkeit des Eiweiſses gegen schwache Hydrolyse ergiebt sich, daſs die Mannose nicht aus einem einzigen Mannan, sondern aus Mannanen verschiedener Kondensation entsteht, die zum Teil nur durch das BRACONNET-FLECHSIG'sche Verf. hydrolysiert werden können. Eine vollständige Hydrolyse sämtlicher Mannane in einer einzigen Operation gelingt in folgender Weise: Man mischt 100 g gepulverte Samen mit 150 g 70 %ig. H_2SO_4, läſst das Gemisch 12—15 Stunden stehen, verd. darauf mit W. auf 2000 ccm und erhitzt die M. $1^1/_2$ Stunden im Autoklaven auf 110°. Es entstehen hierbei bis zu 60 % Mannose, die aus dem Filtrat in bekannter Weise als Hydrazon isoliert werden können. Es ist dies ein sehr einfacher, bequemer Weg zur *Darst. von Mannose.* — Weitere Verss. haben ergeben, daſs beim Keimen der Samen von Phoenix canariensis ein l. Ferment entsteht, welches das Mannan des Eiweiſses unter B. von Mannose zu hydrolysieren vermag, daſs ferner dieses Ferment in das Eiweiſs eindringt, und daſs endlich die produzierte Mannose bei der B. der Kotyledonen verbraucht wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 302—4. [29/7.*].) DÜSTERBEHN.

E. Hédon, *Über die Affinität der roten Blutkörperchen zu den Säuren und Alkalien und über die durch diese Agenzien bewirkten Veränderungen in der Widerstandsfähigkeit der ersteren gegenüber dem Solanin.* Die durch Zentrifugieren und wiederholtes Waschen von dem Serum vollständig befreiten roten Blutkörperchen sind im stande, in isotonischer Salzlsg. enthaltene SS. auf sich zu fixieren, ohne Zerstörung zu erleiden: bei richtiger Wahl der Mengenverhältnisse bleibt die überstehende Fl. farblos und reagiert nicht sauer. Hierbei kommt für das Unversehrtbleiben der Blutkörperchen nicht die Konzentration der S.-Lsg., sondern die absolute S.-Menge, bezw. deren Verhältnis zu dem angewendeten Quantum roter Blutkörperchen in Betracht. Das Gleiche gilt für saure Salze und für Alkalien. — Bei einem Überschuſs des Reagens findet eine Zerstörung der Blutkörperchen statt: die Lsg. ist dann rot gefärbt und reagiert nicht mehr neutral. Werden als Lsg.-Mittel für die SS. oder Alkalien statt der isotonischen Salzlsg. Lsgg. von Nichtelektrolyten (Zucker) angewandt, so zeigen die Blutkörperchen die Erscheinung der Agglutination.

Die mit SS. (oder sauren Salzen) imprägnierten roten Blutkörperchen sind gegen eines der stärksten hämolytischen Gifte, das Solanin, viel widerstandsfähiger, als normale Erythrocyten. Solaninmengen, welche sonst augenblicklich ein Lackfarbigwerden des Blutes hervorrufen, sind bei Ggw. von etwas S. oder, wie auch schon POHL gezeigt hat, von etwas saurem Natriumphosphat unwirksam. Es handelt sich hierbei nicht etwa um eine Veränderung des Solanins; denn dasselbe behält normalen Blutkörperchen gegenüber seine giftigen Eigenschaften. — Umgekehrt befördern die Alkalien die hämolytische Wirkung des Solanins; bei Ggw. von Alkali verursachen bereits hypotoxische Lsgg. des letzteren ein Lackfarbigwerden des Blutes. Die roten Blutkörperchen werden also gegen das Solanin durch die SS. immunisiert, durch die Alkalien sensibilisiert, und zwar nicht infolge einer Veränderung des Giftes, sondern infolge einer solchen der Blutkörperchen selbst. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 309—12. 6/8. [29/7.*].) BURIAN.

P. A. Levene, *Mitteilung über die Analyse von Nukleïnsäuren, welche aus verschiedenen Quellen erhalten sind.* Vf. hat einige nach der kürzlich (S. 492) von ihm beschriebenen Methode erhaltenen Paranukleïn- und Nukleïnsäuren analysiert. Von Paranukleïnsäuren wurden die des Vitellins (I.) und die des Ichtulins (II.) der Stockfischeier, von Nukleïnsäuren die aus dem Pankreas (III.) und dem Sperma (IV.) des Stockfisches und eine aus Bacillus tuberculosis erhaltene (V.) untersucht.

Prozente	I.	II.	III.	IV.	V.
C.	32,31	32,56	36,50	36,73	38,78
H	5,58	6,00	4,69	5,12	6,32
N.	13,13	14,00	16,70	16,78	9,42
P.	9,88	10,34	—	—	—
P_2O_5. . . .	—	—	20,16	20,47	29,40

Bei der Fällung der Nukleïnsäuren direkt aus dem Zellgewebe, wird zugleich Glykogen gefällt. Beide Verbb. können durch Kupferchlorid getrennt werden, da die Nukleïnsäure eine in W. unl., das Glykogen dagegen eine in W. l. Kupferverb. giebt. Vf. erhielt durch diese Methode Glykogen aus dem Pankreas und eine glykogenartige Substanz aus Bacillus tuberculosis. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 486–87. Juli. [18/5.].) FAHRENHORST.

P. **Hardy**, *Zusammensetzung der Kuhmilch in den einzelnen Stadien des Melkens*. Es ist bekannt, dafs die Milch während des Melkens an Fettgehalt zunimmt, so dafs Anfangs- und Endmilch um mehrere Prozente Fett differieren können. Bei einem vom Vf. kontrollierten Melkvers. an einer Kuh enthielt der erste Liter 3,5 % Fett, der zweite: 3.75% Fett, der dritte: 3,8%, der vierte: 4,2%. Die Trockensubstanz stieg von 11,85 % auf 12,25 %, die Asche von 0,72 % auf 0,74 %. Eine andere Kuh gab ebenso 2,8—4,15—4,25—5,1 % Fett, 11,75—13,66 % Trockensubstanz, u. 0,72 bis 0,74 % Asche. Bei einer dritten Kuh, wurde die Milch halbliterweise abgemolken u. enthielt 2,2—2,9—3,5—3,75—3,8—3,9—4,65 % Fett. Die Trockensubstanz stieg von 10,52 auf 12,70 %, die Asche von 0,74 auf 0,75 %. Das Serum ändert sich nicht. (Bulletin de l'association belge des chimistes **15**. 228—29. Juni. [29/3.*] Staats-Lab. in Louvain.) WOY.

H. **Straufs**, *Die molekuläre Konzentration des Schweifses*. Die Konzentration des Schweifses wurde mittels der Gefrierpunktserniedrigung a. bei Nichtnephritikern, aber an verschiedenen Krankheiten leidenden Personen zu Δ = —0,13° bis —0,64°, b. bei (chron.) Nephritikern zu Δ = —0,23 bis —0,56° gefunden. Sie liegt also, ähnlich wie diejenige anderer Sekrete (Magensaft, Speichel) und im Gegensatz zu der molekularen Konzentration von Milch und n. Harn, meist unterhalb von Δ des Blutserums. Da für Beurteilung dieser Zahlen die Kenntnis des NaCl von hohem Werte ist, so hat auch Vf. dieses im Schweifse bestimmt. Derselbe beobachtete ebenso wie HARNACK ein Schwanken des NaCl-Gehaltes des Schweifses; letzterer war jedoch meist nicht so hoch, als ihn andere fanden. Er lag in der Regel unter 0,5 %. (Fortschr. Medic. **19**. 549—52. Berlin. III. Med. Klin.) PROSKAUER.

S. **Dzierzgowski** und S. **Salaskin**, *Über die Ammoniakabspaltung bei der Einwirkung von Trypsin und Pepsin auf Eiweifskörper*. Da alle älteren Angaben über Ammoniakabspaltung aus dem Eiweifs bei dessen peptischer und tryptischer Verdauung auf Verss. beruhen, die mit unzuverlässigen Methoden ausgeführt sind, haben Vff. die Frage nochmals untersucht, und zwar unter Anwendung des NENCKI-ZALESKI'schen Verf. zur NH_3-Bestimmung unter Benutzung natürlicher Verdauungssäfte. Um Bakterienwirkung auszuschliefsen, wurden die letzteren durch CHAMBERLAND-Filter filtriert und mit dem zu verdauenden Eiweifskörper (unter Zusatz von Chlf.) in sterilisierte Gefäfse eingeschmolzen. — Es ergab sich, dafs sowohl bei der peptischen wie bei der tryptischen Verdauung von Fibrin, gekochtem Eiereiweifs, krystallisiertem Eieralbumin und Caseïn NH_3 entsteht. Die gebildete NH_3-Menge ist bei den verschiedenen Eiweifsstoffen verschieden; sie ist in allen Fällen gröfser als bei blofser Digestion mit verd. S. oder verd. Alkali ohne Ferment, aber stets niedriger

als das bei der totalen S.-Spaltung des betreffenden Eiweifskörpers entstehende NH_3-Quantum. Die bei protrahierter Verdauung eines Eiweifsstoffes abgespaltene NH_3-Menge entspricht also niemals dem gesamten „Amid"-N desselben. (Centr.-Bl. f. Physiol. **25**. 249—54. 3/8. [1/7.] St. Petersburg. Chem. Abteil. des Inst. f. experim. Medizin.) BURIAN.

Rudolf Höber, *Über Resorption im Darm.* Dritte Mitteilung. In der vorhergehenden Mitteilung (PFLÜGER's Arch. **74**. 246; C. **99**. I. 851) hat Vf. gezeigt, dafs bei den Salzen und den Kohlehydraten die Resorptionsgeschwindigkeit ihrer Diffusionsgeschwindigkeit parallel geht, dafs dagegen andere Substanzen, wie Harnstoff u. besonders A., welche bekanntlich in lebende Protoplasten einzudringen vermögen (OVERTON), viel rascher resorbiert werden, als nach ihrer Diffusionsgeschwindigkeit zu erwarten ist. Hieraus hatte Vf. geschlossen, dafs die erstgenannten Stoffe bei der Resorption im Darmkanal blofs durch die (toten) Intercellularsubstanzen passieren, während Stoffe, wie der Harnstoff und der A., direkt in die lebenden Epithelzellen aufgenommen werden.

Für beide Arten der Aufnahme von Stoffen in die Darmwand ist es Vf. jetzt gelungen, den direkten Beweis zu erbringen. Mit gewissen Farbstoffbasen läfst sich nämlich eine Färbung der lebenden Darmepithelien erzielen, wobei dieselben mit gefärbten Granulis ganz erfüllt erscheinen. Hier handelt es sich um intraepitheliale Aufnahme in die Zelle selbst. Behandelt man nun das gefärbte Epithel mit einem Stoff, welcher, wie das Ammoniummolybdat, nur interepithelialer Resorption fähig ist und den vorher aufgenommenen Farbstoff zu fällen vermag, so bildet sich allmählich ein interepitheliales Maschenwerk von Farbstoffndd., welches die gänzlich entfärbten Epithelzellen allenthalben umschliefst. Das Fällungsmittel diffundiert eben nur in die Intercellularsubstanzen u. bildet zunächst mit dem dort befindlichen Farbstoff Ndd. Dadurch wird aber das Gleichgewicht in der Verteilung des Farbstoffs gestört; es diffundiert gelöster Farbstoff aus den Epithelzellen in die Intercellularsubstanz, der dort wieder niedergeschlagen wird, und so fort, bis Entfärbung der Zellen eingetreten ist. Werden die gefärbten Zellen vor der Behandlung mit Ammoniummolybdat getötet, so dafs das letztere nunmehr in die Zelle selbst eindringen kann, so erscheint nicht das intercellulare Netzwerk, sondern die ursprüngliche Granulafärbung bleibt erhalten. Wie Ammoniummolybdat verhalten sich noch Ammoniumpikrat, Platinchlorid, Kaliumplatinchlorid, Tannin. Dagegen konservieren andere Farbstofffällungsmittel, wie Sublimat, Pikrinsäure und Goldchlorid, ohne weiteres die ursprüngliche Färbung, wahrscheinlich, weil sie nicht blofs in die Intercellularsubstanz, sondern auch in den Protoplasen selbst einzudringen vermögen. (PFLÜGER's Arch. **86**. 199—214. 7/8. Zürich. Physiol. Inst. d. Univ.) BURIAN.

Ferd. Klug, *Über Proteïnochrom.* Das Proteïnochromogen zu isolieren, ist bisher nicht gelungen, sondern es wurden stets nur dessen Cl- oder Br-Verbb. untersucht. Vf. vermochte es nun, auf folgende Weise das *Proteïnochrom* selbst darzustellen: 30 Stück Pankreas wurden der Selbstverdauung überlassen u. das filtrierte Verdauungsgemisch eingeengt und mehrmals mit A. ausgesogen. Die vereinigten alkoh. Extrakte wurden abgedampft und der teerartige Rückstand so lange mit Ä. geschüttelt, bis in den Ä. nichts mehr überging. Die unter dem Ä. befindliche M. wird durch das Schütteln mit Ä. in drei Schichten getrennt: als unterste Schicht eine schwarzbraune, dickflüssige M., welche die Rk. mit Cl-W. sehr stark giebt; darüber eine blafsgelbe Schicht, welche jene Rk. schwächer zeigt; und hierauf eine farblose, feinflockige Lage, welche Leucin und Tyrosin enthält u. die Rk. mit Cl-W. gar nicht giebt. Die unterste, das Proteïnochrom enthaltende Schicht wurde nun nochmals mit Ä. geschüttelt und zentrifugiert, abermals die unterste Lage von dem

Überstehenden getrennt und getrocknet. Das so erhaltene Proteïnochrom ist sehr hygroskopisch, hat aromatischen Geruch und ist — im Gegensatz zu den bisher untersuchten, offenbar verunreinigten Cl- u. Br-Verbb. — schwefelfrei. Es ist ll. in W. mit rotgelber Farbe, die durch SS. dunkler wird, unl. in Ä., Chlf., PAe. und Bzl. Es wird durch $HgCl_2$, $AgNO_3$, basisches Bleiacetat, Tannin und Phosphorwolframsäure gefällt, giebt weder Biuret-, noch Xanthoproteïnrk., wohl aber sehr starke Rk. mit Cl-W. (Tryptophanrk.). Es ist diffusibel. Seine Zus. entspricht ungefähr der Formel $(C_4H_8O_2N)_X$. — Die Cl-Wasserrk. fällt bei tryptischer Verdauung von Gelatine u. von gekochtem Eiereiweifs negativ, bei solcher von rohem Eiereiweifs schwach positiv aus; hierauf folgen in aufsteigender Reihe: Alkalialbuminat, Serumalbumin, Globulin und Fibrin. (PFLÜGER's Arch. **86**. 194—98. 7/8. Budapest. Physiolog. Inst. d. Univ.) BURIAN.

G. Carrière, *Einflufs des Lecithins auf den Stoffwechsel.* Wird normalen Kindern Lecithin gereicht, so tritt eine ansehnliche Zunahme des Körpergewichtes und der Körperlänge ein. Diese Zunahme wird aber mit der Gewöhnung an das Lecithin allmählich immer kleiner. Im Blute zeigt sich eine Vermehrung der Erythrocyten und der Hämatoblasten, während die Zahl der Leukocyten und der Hämoglobingehalt des Blutes nur wenig beeinflufst werden. Im Harn stellt sich eine Erhöhung des spezifischen Gewichtes und des N-Gehaltes ein, welche aber allmählich wieder Normalwerten Platz macht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 314—16. 6/8. [29/7.*] Paris.) BURIAN.

Siegfried Rosenberg, *Über die Beziehungen zwischen Galle und Hippursäurebildung im tierischen Organismus.* Entgegen den Angaben von ZIMMERMANN (S. 45) konnte Vf. in Übereinstimmung mit KÜHNE u. HALLWACHS, sowie mit BUNGE und SCHMIEDEBERG feststellen, dafs auch der absol. gallenfreie Organismus im stande ist, aus Benzoësäure Hippursäure zu bilden. Es mufs daraus gefolgert werden, dafs nicht die Galle allein die Quelle für das zur Hippursäuresynthese nötige Glykokoll sein kann, sondern dafs für dasselbe noch eine andere Quelle im Organismus vorhanden sein mufs. (Centr.-Bl. f. inn. Med. **22**. 696—98. Berlin. Tierphysiol. Inst. Landw. Hochschule.) PROSKAUER.

H. Lichtenfelt, *Über den Nährstoffbedarf beim Training.* Aus Unterss., welche ATWATER u. BRYANT über den kalorischen Wert und die Zus. der Nahrung der Bootsmannschaften der Universitäten Yale und Harvard ausgeführt haben, berechnet Vf., dafs von einem an Muskelarbeit noch nicht gewöhnten Körper im Training vorwiegend N-freies Material verbraucht wird, während ein an Anstrengung bereits gewöhnter Körper bei der Muskelarbeit mit viel weniger Kohlehydraten auskommt, dafür aber einen gröfseren Eiweifsbedarf besitzt. Die praktische Folgerung hieraus ist die, dafs beim Training in der ersten Zeit hauptsächlich Kohlehydrate gereicht werden sollen, nach Gewöhnung an die Arbeit aber eine Erhöhung der Eiweifszufuhr Platz greifen soll. — Ferner zeigt Vf. auch an zwei Athleten durch Unters. der N-Ausscheidung im Harne derselben, dafs der an dauernde schwere Körperarbeit gewöhnte Organismus einen hohen Eiweifsumsatz aufweist. (PFLÜGER's Arch. **86**. 177—84. 7/8.) BURIAN.

H. Lichtenfelt, *Über die Verwertung des Eiweifses in der Nahrung.* Gewöhnlich wird angenommen, dafs für die Ausnützung des Eiweifses im Darmkanal vor allem die Art des Eiweifses und die Form, in der es gereicht wird, von Bedeutung ist. Vf. zeigt nun durch Zusammenstellung zahlreicher von verschiedenen Autoren herrührender Zahlenangaben, dafs jene Faktoren nicht ausschliefslich die Verwertung des Eiweifses bestimmen. Der Körper sucht, gleichviel, ob es sich um vegetabilisches

oder animalisches Eiweifs in welcher Form immer handelt, stets eine möglichst grofse Ausnutzung zu erreichen. Bei einer Erhöhung der Eiweifszufuhr steigt die Ausnutzung nicht proportional der ersteren, sondern in noch stärkerem Mafse an. Nur wenn die Zufuhr sehr grofs wird, wird der Überschufs durch die Fäzes entfernt. (PFLÜGER's Arch. **86**. 185—93. 7/8.) BURIAN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

P. A. Levene, *Die chemische Natur der Enzyme.* Proteïne werden durch Trypsin so weit verdaut, dafs das Prod. keine Biuretrk. mehr giebt, während nach GULEWITSCH das Enzym auf stickstoffhaltige Körper nicht eiweifsartiger Natur nicht einwirkt. Nukleoproteïne werden nach POPOW zers. unter Abspaltung ihres P als Phosphorsäure. Vf. hat daher versucht, mit Hilfe der Trypsinverdauung festzustellen, ob Enzyme Eiweifskörper oder, wie kürzlich FRIEDENTHAL annahm, Nukleoproteïne sind.

Verss. mit Pankreas zeigten zunächst, dafs Trypsin sowohl die Nukleïnverbb., als auch die Proteïne völlig zu zers. vermag. Es wurde Pankreassaft, nach Zusatz von Na_2CO_3 u. Chlf., für mehrere Monate der Selbstverdauung überlassen. Die Lsg. zeigte keine Biuretrk., enthielt allen P in Form von Phosphorsäure u. besafs keine proteolytische Wirkung. Es wurde dann Trypsin kürzere Zeit von 3—6 Wochen der Selbstverdauung unterworfen. Die Lsgg. gaben zum Teil sehr schwache Biuretrk., zeigten noch proteolytische Wirksamkeit und enthielten nur Spuren von Nukleïnverbb. Die Resultate sprechen gegen die Nukleoproteïnnatur des Trypsins. Dagegen läfst die Thatsache, dafs nur die Lsgg. aktiv waren, welche Biuretrk. gaben, auf die Proteïnnatur schliefsen. Allerdings war in einigen Fällen die Biuretrk. kaum wahrnehmbar, die Lsg. des selbstverdauten Trypsins enthielt aber noch das aktive Enzym. Die Unters. soll auf andere Enzyme ausgedehnt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 505—8. Juli. [18/5.].) FAHRENHORST.

F. W. T. Hunger, *Oxydase- und Peroxydasereaktion.* Der Nachweis oxydierender Enzyme mittels der Guajak-H_2O_2-Rk. mifslingt häufig infolge Ggw. von gewissen Stoffen, zu denen in erster Linie die Gerbstoffe gehören. Wie Vf. bei der Unters. der oxydierenden Enzyme der Kokosmilch und des Zuckerrohrs feststellte, verhindern indessen auch noch andere Substanzen die Rk. In der inneren Fl. der Kokosfrüchte ist ein Zucker (nicht Saccharose) enthalten, der bei der Milch aus jungen Früchten die Rk. völlig verhindert, bei der aus reifen Früchten nur undeutliche, bald verschwindende Rk. eintreten läfst. Schlägt man die Enzyme mit 95%ig. A. nieder, filtriert und löst in W., so ergiebt sich eine starke Rk., die nach vorherigem Zufügen von Glykose jedoch ausbleibt. Bei der Milch sehr alter, ungekeimter Früchte, in denen der Zucker völlig in Fett umgewandelt ist, tritt die Rk. auch direkt in intensiver Weise auf. Den reduzierenden Einflufs der Glykose hat Vf. auch für die Zuckerrohroxydasen nachgewiesen. Die Vegetationsspitzen, die nach RACIBORSKI die stärkste Reaktion geben, sind nach WENT vollkommen glykosefrei. Auch einige andere Reduktionsmittel (H_2S, HCN, Pyrogallolsäure, Hämatoxilin, Brasilin) beeinträchtigen die Oxydasereaktion, ebenso schwache Säure, doch erfolgt nach ihrer Neutralisation wieder Blaufärbung. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **19**. 374—77. 30/7. [Mai.] Buitenzorg.) MACH.

George Harris Morris, *Über die vereinigte Einwirkung von Diastase und Hefe auf Stärkekörner.* (J. Chem. Soc. London **79**. 1085—89. August. — C. **1901**. II. 436.) FAHRENHORST.

U. Gayon u. E. Dubourg, *Neue Untersuchungen über das Mannitferment.* Vff.

haben früher (Ann. Inst. Pasteur 8. 108; C. 94. I. 787) über einen Mikroorganismus berichtet, dessen Enzym aus Lävulose Mannit erzeugt, u. haben dessen Einw. auf invertierten Zucker u. Traubenmost beschrieben. In der vorliegenden Abhandlung ergänzen sie ihre damaligen Angaben, indem sie untersuchten, wie sich das Ferment gegenüber den Hexosen, Saccharosen und Pentosen verhält. Das von Vff. studierte Ferment gab nur mit Lävulose Mannit; mit allen anderen Zuckerarten, die es angriff, lieferte es A. Überall erzeugte es CO_2, Essig-, Milch-, Bernsteinsäure und Glycerin. Die B. von A. durch die Mikroben, welche den Hefen u. Schimmelpilzen eigen ist, wurde zuerst von Duclaux beobachtet. Dieser stellte die Ggw. von A. unter den Stoffwechselprodd. von Tyrothrix claviformis und Actinobakter polymorphus in Milchzuckerlsg. fest. Seitdem ist die Produktion von A. durch eine große Anzahl von Bakterien konstatiert worden. — Das Mannitferment unterscheidet sich von allen diesen Mikroorganismen dadurch, daß es sich nicht indifferent verhält gegenüber Zuckerarten und Alkoholen, und daß es die gleichen Prodd. mit verwandten Verbb., z. B. mit Glucose und Galaktose, Saccharose und Laktose liefert. Stets bildet das Mannitferment Glycerin und Bernsteinsäure gleichzeitig, wogegen von diesen beiden Verbb. nur die letztere als Stoffwechselprod. anderer Mikroben, z. B. der Kulturen von Bac. aethaceticus oder des Pneumococcus angegeben zu werden pflegt.

Das gleichzeitige Auftreten von A., CO_2, Glycerin und Bernsteinsäure, in fast dem gleichen Verhältnisse wie bei der n. alkoh. Gärung, zeigt, daß ein Teil des Zuckers sich so zers., wie es von der Bierhefe angenommen wird; aber es erleidet nicht die gesamte Zuckermenge diese Zers., ein Teil davon spaltet sich in Essig- u. Milchsäure, und es entsteht nie eine dieser beiden Säuren allein. Die Zuckerarten, welche nach Fischer mit Hefe direkt vergären können, sind durch das Mannitferment zerlegbar (d-Fruktose, d-Glucose, d-Galaktose und d-Mannose). Von diesem Standpunkte aus ist das analytische Vermögen des Mannitfermentes mit demjenigen von Saccharomyces vergleichbar; es ist sogar noch stärker als dieses, denn es zerlegt das Sorbosemolekül und wirkt sogar auf Pentosen ein, während die Hefe nur die Zuckerarten mit C_3, H_6, C_{12} u. C_{18} vergärt. Von den Pentosen wird die l-Xylose leicht in Essigsäure u. Milchsäure zerlegt, und es ist wohl auch nicht ausgeschlossen, daß unter gewissen Bedingungen die Isomeren der Xylose durch das Mannitferment ebenfalls zur Vergärung zu bringen sein werden.

Charakteristisch für das Mannitferment ist also seine Fähigkeit, nur aus Lävulose Mannit zu erzeugen; dadurch ist man im stande, diese Zuckerart in Mischungen vergärbarer Kohlehydrate festzustellen. Saccharose, Maltose, Laktose und Raffinose gären mit dem Mannitferment direkt und brauchen nicht vorher der Hydrolyse unterworfen zu werden. Das Mannitferment unterscheidet sich schon durch diese Eigenschaften von den Fermenten, welche das Umschlagen, Bitterwerden und überhaupt krankhafte Veränderungen in Weinen hervorrufen; es kann also nicht die Ursache der genannten Weinkrankheiten sein. (Ann. Inst. Pasteur 15. 527—69.)

Proskauer.

Georges Jacquemin, *Verfahren zur Gewinnung von Unterhefen, welche die Eigenschaft besitzen, bei hoher Temperatur zu gären und die Art ihrer Anwendung.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 734—36. 20/7. — C. 1901. II. 140.) Düsterbehn.

Pierre Thomas, *Über die Stickstoffnahrung der Hefe.* Vf. untersuchte unter Anwendung aller Kautelen den Einfluß verschiedener N-haltiger Nahrungsstoffe auf das Wachstum und den N-Gehalt der Hefe. Er kam hierbei zu den folgenden Ergebnissen: 1. Besteht die N-Nahrung der Hefe aus Harnstoff, so ist Gärung und N-Assimilation bei einem Zuckergehalt von ca. 10 °/₀ schwach, bei einem solchen von 20 °/₀ kräftig. Das Gewicht der neugebildeten Hefe und deren N-Gehalt ist

hierbei im ersten Falle geringer, im zweiten Falle gröfser. Der N-Gehalt der Hefe wird also durch den Zuckergehalt der Nährfl. mitbestimmt. Andererseits hängt der erstere aber auch von dem N-Gehalt der Nährfl. ab; je mehr Harnstoff die letztere enthält, desto N-reicher ist — ceteris paribus — die Hefe; dies geht bis zu einem bestimmten Maximum, von welchem ab eine Erhöhung des Harnstoffgehaltes der Nährfl. keine solche des N-Gehaltes der Hefe mehr bewirkt. — 2. Bei Anwendung von Ammoniumbicarbonat als N-Nahrung der Hefe, zeigen sich ähnliche Gesetzmäfsigkeiten. Auch hier ist für die N-Assimilation ein Zuckergehalt der Nährfl. von 20%, günstiger als ein solcher von 10%, und auch hier steigt mit dem N-Gehalte der Nährlsg. jener der Hefe bis zu einem bestimmten Maximum an. Doch liegt dies Maximum hier höher als im Falle des Harnstoffs. — 3. Bei Ggw. von zwei verschiedenen N-haltigen Nahrungsmitteln sind die Verhältnisse komplizierter. Es zeigt sich hier, dafs für die Hefe NH_3 nötig ist, selbst wenn ihr reichlich anderweitiges N-haltiges Material zur Verfügung steht. So wurde z. B. der N des Acetamids bei Abwesenheit von NH_3 gar nicht assimiliert, wohl aber bei gleichzeitiger Ggw. des letzteren (in Form von Ammoniumacetat). (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 312—14. 6/8. [29/7.*].) Burian.

S. Küttner und **Chr. Ulrich**, *Zum Nachweis von Bierhefe in Prefshefe.* Die Erwiderung von Langfurth (S. 256) ist bereits durch Herzfeld (S. 363) einer kritischen Betrachtung unterzogen worden. Vff. schliefsen sich den Ausführungen Herzfeld's völlig an. Sie haben weiter gefunden, dafs sich Hefen nach längerem Stehen, ca. 4 Tage, in verschlossenen Gefäfsen bei gewöhnlicher Temperatur in bezug auf den Geruch ganz verschieden verhalten, je nachdem ob die Proben mit Bierhefe versetzt waren oder nicht. Mit Bierhefe versetzte Proben zeigten einen sauren, stickigen Geruch. Diese Geruchsprobe deckte sich mit der Beurteilung der Proben nach Bau. (Z. öffent. Ch. **7**. 273—74. 30/7. [13/7.] Leipzig.) Woy.

Gab. Bertrand und **R. Sazerac**, *Über eine biochemische Differenzierung der zwei hauptsächlichsten Essigfermente.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 731—34. 20/7. — C. **1901**. II. 365.) Düsterbehn.

W. Henneberg, *Zur Kenntnis der Milchsäurebakterien der Brennereimaische, der Milch und des Bieres.* Vf. hat die Lebensbedingungen der verschiedenen Arten von Milchsäurebakterien studiert und stellt die Hauptresultate seiner Arbeit zusammen. Geprüft wurden Bac. Delbrücki [Leichmann], Bac. Delbrücki var. *α* n. sp., Pediococcus lactis acidi [Lindner], Bac. lactis acidi [Leichmann], Bakterium lactis acidi [Leichmann], Saccharobac. pastorianus [v. Laer], Saccharobac. pastor. var. *α* n. sp., Saccharobac. past. var. berolinens. n. sp., Bac. Lindneri n. sp. Die Mitteilungen erstrecken sich auf die morphologischen Eigenschaften der genannten Mikroben, auf ihr Verhalten auf Nährböden, auf Wachstumsverhältnisse u. auf ihre Einw. auf Kohlehydrate. Die Säuerung in Maische und Würze, welche einzelne der erwähnten Mikroorganismen bewirken, wurde bei den Unterss. besonders berücksichtigt. (Wchschr. Brauerei **18**. 381—84. 26/7. Berlin. Bot. Lab. d. Inst. f. Gärgewerbe.) Proskauer.

F. A. F. C. Went, *Monilia sitophila (Mont.) Sacc., ein technischer Pilz.* Im Westen Javas werden von den Eingeborenen kleine orangefarbige Kuchen unter dem Namen „Ontjom" verkauft, welche aus Samen der Erdnufs bestehen und durch und durch verpilzt sind. Seinen morphologischen Eigenschaften nach kann der Pilz zur Gattung Monilia gerechnet werden, und zwar ist er wahrscheinlich mit der von Saccardo beschriebenen Art Monilia sitophila (Mont.) Sacc. identisch, welche auf Brodteig und Weizenmehl gefunden wurde, vom Vf. auch auf toten Blattscheiden des Zuckerrohres auf Java. Der Pilz verzuckert Stärke. Derjenige Teil des Pilzes,

welcher sich in der Luft entwickelt, besitzt eine hellorange Farbe; der Farbstoff, ein Karotin, bildet sich nur unter dem Einflusse des Lichtes.

Der Pilz vermag aus Pepton allein seinen C- u. N-Bedarf zu decken. Als sehr gute Nährstoffe dienen ihm Tyrosin, Asparagin, Asparaginsäure, KNO_3, $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)NO_3$, KNO_2, Leucin, Glykokoll, Harnstoff. Als Kohlenstoffquelle erwiesen sich als besonders geeignet Raffinose, Maltose, Stärke, Dextrin und Cellulose, weniger d-Glucose, d-Fruktose, Milchzucker und noch weniger Saccharose und Inulin. Fette können zwar zur Ernährung dienen, jedoch wächst der Pilz nur langsam darauf. Bei 30° ist sein Wachstum am besten. (Schlufs folgt) (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 7. 544—50. 12/7.) PROSKAUER.

Charles Lepierre, *Die Glucoproteïne als neue, chemisch definierte Kulturmedien für das Studium der Mikroben.* Die nach dem modifizierten SCHÜTZENBERGER'schen Verf. (Einw. von Baryt auf die Albuminoide) als wohlcharakterisierte, chemische Verbb. darstellbaren reinen *α-Glucoproteïne*, $C_nH_{2n}N_2O_4(n = 6—11)$, sind in hervorragendem Mafse geeignet, den zur Entw. der Mikroben nötigen N zu liefern. Die vom Vf. benutzte Nährfl. war folgende. W. 100 g, reines Glucoproteïn $(C_6—C_{11})$, 1,5—2 g, mit oder ohne Zusatz von 2—3 g Glycerin, Glucose oder Saccharose, NaCl 0,5 g, $MgSO_4$ 0,5 g, Calciumglycerophosphat 0,2—0,3 g, $KHCO_3$ 0,1—0,2 g. Untersucht wurden 45 Mikroben, 22 pathogene und 23 Saprophyten. Weitaus die meisten verbrauchen die Glucoproteïne $C_6—C_{11}$ ohne Auswahl, einige (Streptococcus, Diphtherie-, Kohle-, Pest-, Tetanus- und Fäulnisbacillus) bevorzugen die Glucoproteïne C_8 u. C_9, andere, z. B. der Tuberkelbacillus, die Glucoproteïne C_{10} und C_{11}, einige andere wieder, z. B. der Meningococcus und wahrscheinlich auch der Gonococcus, bedürfen zuvor einer Anpassung an die Glucoproteïne. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 113—16. [8/7.*].) DÜSTERBEHN.

Pierre Lesage, *Keimung der Sporen von Penicillium in feuchter Luft.* Vf. hat früher nachgewiesen, dafs die Keimung der Sporen von Penicillium glaucum weniger von der absoluten als vielmehr von der relativen Feuchtigkeit $\frac{f}{F}$ abhängt. Die Keimung erfolgt nur dann, wenn die letztere über 82% beträgt. Vf. giebt nun insofern eine etwas andere Darstellung, als er jetzt mit der wirklichen vorhandenen Tension des Wasserdampfes f nicht die für die betreffende Temperatur geltende Maximaltension F, sondern die an der inneren Oberfläche der Spore im Augenblicke der Keimung herrschende Tension F' vergleicht. Keimung tritt nach dem Vf. nur dann ein, wenn W. in das Innere der Spore eindringen kann, also $f > F'$ ist. Daraus ergiebt sich, dafs durch Aufsuchung der unteren Grenzen der relativen Feuchtigkeit, bei welchen eben noch Keimung eintritt, unter Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen die Gröfse von F' ermittelt werden kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 174—76. 15/7.) BURIAN.

Symanski, *Einige Desinfektionsversuche mit einem neuen Desinfiziens „Lysoform“.* Das von STEPHAN in Berlin auf den Markt gebrachte Lysoform ist ein Formalinpräparat, welches nach Vf. eine sehr hohe Desinfektionskraft besitzt, absolut reizlos, fast geruchlos ist und auch ungiftig zu sein scheint. Das Mittel stellt eine klare, gelbliche Fl. von ölartiger Konsistenz vor, ist in beliebigem Verhältnis mit W. oder A. mischbar und giebt beim Schütteln reichlichen Schaum, ähnlich wie Seifenschaum. Es reagiert alkal. und besitzt einen schwach aromatischen, nicht unangenehmen Geruch. Das Lysoform wirkt nicht in so hohem Grade keimtötend, wie das Lysol, wie dies an faulendem Harn und Rinderblut konstatiert wurde; es gehört zur ansehnlichen Herabminderung der Keimzahl in diesen ungeheuere Mengen von Bakterien enthaltenden Flüssigkeiten immerhin mindestens 1 ccm des

Präparates pro 100 ccm und längere Einwirkung. Lysoform wirkt stark desodorisierend. Milzbrandsporen wurden nach 8 Stdn. von 3%iger Lsg., Staphylokokken in Ester in einer 2%igen Lsg. nach 5 Stunden getötet. (Z. Hyg. **37**. 381—400. 31/7. Königsberg. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Gg. Erlwein, *Trinkwasserreinigung durch Ozon nach dem System Siemens und Halske, A.-G.* Über die Resultate der von der genannten Firma ausgeführten Unterss. ist von einem früheren Mitarbeiter des Vf.'s, TH. WEYL, bereits berichtet worden (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. **26**. 15; C. **99**. II. 397). Vf. hat seitdem auf diesem Gebiete weiter gearbeitet und giebt eine Übersicht über den augenblicklichen Stand dieser Angelegenheit.

Bei der technischen Ausbildung der Ozonwassersterilisation im Grofsbetriebe waren zwei Arten von App. auszubilden: Ozonapparat, in denen durch elektrische Entladungen Ozon aus atmosphärischer Luft hergestellt wird, und Absorptionsapp., in denen das aus den Ozonapp. kommende, mit Luft stark verd. Ozongas dem zu sterilisierenden W. unter den Bedingungen der besten Absorption zugeführt wird. — Von Absorptionsapp. bewährten sich am besten Türme nach Skrubbersystem, in denen das W. über festes Verteilungsmaterial langsam herabrieselt oder als feiner Regen herabfällt u. mit dem entgegenströmenden Ozon in Berührung gebracht wird.

Bezüglich der *Ozonapparate* mufsten neue Konstruktionen geschaffen werden, die einmal eine hinreichende Betriebssicherheit für den Dauerbetrieb der Wasserwerke besitzen, möglichst viel Ozon für die aufgewandte Krafteinheit u. in einer solchen Konzentration liefern mufsten, wie letztere nach Verss. mit Rohwasser verschiedenster Zus. für die Zwecke einer zuverlässigen Sterilisation sich als notwendig erwiesen hatte. Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte entstanden zwei Typen von Ozonapp.: Die für das Arbeiten bei verschiedenem Druck benutzbaren sogen. Röhrenapp. mit Elektrodenkühlung durch W. und die sogen. Plattenapp. mit Elektrodenkühlung durch kalte Luft. Beide Typen arbeiten nach dem Prinzip aller technischen Ozongeneratoren in der Weise, dafs ein entweder durch konzentrische Cylinderflächen oder durch planparallele Platten abgegrenzter, kontinuierlich von Luft durchflossener Raum unter elektrische Entladung dadurch gesetzt wird, dafs die abgrenzenden Cylinderflächen in dem einen Falle oder die Platten in dem anderen Falle als Elektroden mit den Polen einer hochgespannten Elektrizitätsquelle verbunden werden, wobei sich der O der durchfliefsenden Luft unter Energieabsorption zum Teil in seine kräftig oxydierend wirkende Modifikation (Ozon) verwandelt. Bei der konstruktiven Durchbildung der beiden Typen wurden alle bisherigen, auch von anderer Seite publizierten Erfahrungen über Ozonherstellung berücksichtigt, wie Anwendung hochgespannter Wechselströme von hoher Periodenzahl, Benutzung guter, haltbarer Dielektrika (Glas, Glimmer), Trocknung der in den Entladeraum eintretenden Luft auf einen bestimmten Feuchtigkeitsgrad (zum Teil durch Einschaltung von kleinen Eismaschinen) und Kühlung der arbeitenden Entladungsflächen des Ozoneurs.

Vf. beschreibt u. erläutert an Zeichnungen die in der SIEMENS & HALSKE'schen Fabrik aufgestellte Wassersterilisierungsanlage, die bei 24-stündigem Betriebe ein dem Bedürfnisse von 5000 Köpfen entsprechendes sterilisiertes Wasserquantum zu liefern im stande wäre, u. die mit dem stark verunreinigten Spreewasser arbeitet. Letzteres wird zuerst durch Schnellfilter von den suspendierten Stoffen befreit, dann durch einen 5 m hohen und in seinem oberen Teil mit faustgrofsen Steinen gefüllten Turm mittels feiner Brausen gerieselt, wobei es mit von unten eintretendem und ihm entgegenströmendem Ozon in innige Berührung gebracht wird.

Die in der Versuchsanlage ausgeführten Unterss. haben gezeigt, daſs selbst, wenn das Rohwasser Hunderttausende von Keimen besaſs, durch die Ozonisierung eine Reduktion der Bakterien auf das „praktisch zulässige Maſs in jedem einzelnen Falle erreichbar war". Durch das Ozon wurde die Oxydierbarkeit des W. erniedrigt, die Ammonsalze wurden aber nicht verändert; der Ozonverbrauch pro Kubikzentimeter W. schwankte zwischen 2,12—3,28 g. Das den Sterilisationsturm verlassende W. enthielt im Mittel pro Kubikzentimeter noch 0,2 g freies Ozon, welches sich jedoch in 10—15 Sekunden, jedenfalls so schnell zers., daſs in dem aus dem Sammelbassin abflieſsenden, mit Ozon behandelten W. eine Ozonrk. mit Jodkaliumstärkekleister nicht mehr nachzuweisen war. Es ist also eine Korrosionsgefahr der Rohrleitungen oder Hochreservoirs durch Ozon bei richtiger Anordnung in keiner Weise zu befürchten.

Vf. beschreibt den *Ozonröhrenapparat zur Wasserentfärbung (bei sogen. Moorwässern) und zur Enteisenung* u. die Vorrichtungen, die in der Praxis für diesen Zweck angewendet werden können, ferner die von der Firma konstruierten *transportablen Ozonsterilisierungsanlagen*, und giebt schlieſslich einen Überschlag über die Kosten und Rentabilität von Wasserwerken erwähnter Art. (J. f. Gasbel. **44**. 552—56. 574 bis 579. Berlin.) PROSKAUER.

Fritz Krall, *Die Wassersterilisierung durch ozonisierte Luft nach dem System von Abraham und Marmier.* Vf. beschreibt ein auf der Pariser Ausstellung vorgeführtes Verf., dessen vorzügliche Wirksamkeit durch bereits mehrjährige Benutzung zur Reinigung von W. für Lille sicher gestellt ist. Die Zerstörung pathogener Keime soll so vollständig sein, daſs die Wasserversorgung einer Stadt mit Fluſs- oder Seewasser bei Anwendung dieses Reinigungsverfahrens in gewissen Fällen rentabler sein kann, als die durch lange Leitungen vermittelst Bezug von Quell- oder Grundwasser. Bei einem Ozongehalt, der den Gehalt der Luft an Sauerstoff nicht um mehr als 2—3 % überschreitet, macht sich die Einw. des Ozons auf die Sinnesorgane nicht in störender Weise geltend, und die B. von Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs unterbleibt ebenfalls. (Elektrochem. Ztschr. 8. 99—102.) BÖTTGER.

Charles Rouchy, *Versuche zur Reinigung von Schmutzwässern mittels der biologischen Methode.* Vf. hat Verss. mit Pariser Kanalw. nach dem „Septic Tankverf. mit doppelter aërobiotischer Wirkung" (DIBDIN-CAMERON'sches System) ausgeführt. Die leider nur in kleinstem Maſsstabe (in Röhren) angeordneten Filter waren mit Hammerschlag und Schlacken von Kirschengröſse gefüllt, die mit guter Ackererde untermischt waren. Wenn das Abwasser 2 Stunden lang in den Röhren gestanden hatte, wurde es in einer zweiten Röhre mit Schlacken von 7—8 mm Korngröſse wieder 2 Stunden lang angestaut. Vor der Beschickung der ersten Röhre blieb das Schmutzw. zur Sedimentierung 24 Stunden in einem leeren Rohr stehen; hier sollte das W. zugleich faulen, und besonders sollten seine Senk- und Schwimmstoffe durch Fäulnis zerstört werden. In der That war der während 3 Monate gebildete Schlamm nicht dicker als 3—4 cm, „obwohl dieser 1 m hohe und 6 cm im Durchmesser betragende Raum jeden Tag mit Schmutzwasser gefüllt worden war". Das W. reichert sich mit anaëroben Bakterien an, welche die günstigsten Bedingungen zu ihrer Vegetation finden und den Schlamm verzehren. — Das in Fäulnis befindliche W. gelangte hintereinander auf die beiden Filter u. floſs nach den angegebenen Zeiten opalescierend und ohne Geruch ab. Die organische Substanz und das NH_3 waren geringer geworden; Nitrate waren besonders nach dem Aufenthalt im 2. Filter stark vermehrt. Es scheint aber, daſs schon am 3. Tage nach in Gebrauchnahme des App. eine bedeutende Verschlechterung des W. stattgefunden hatte. Vf. lieſs darauf das W. 10 Stunden lang in der Füllung stehen; der Erfolg war ein noch viel ungünstigerer. Erst nach intensiver künstlicher Lüftung will Vf. dauernd bessere

Resultate erzielt haben; er konnte deshalb ohne Nachteil für den Effekt die Aufenthaltsdauer des W. im Filter abkürzen, besonders dann, als die Korngröfse der Füllung stark verkleinert worden war. Die Reinigung des Füllmaterials wirkte verschlechternd auf die Beschaffenheit des Abwassers ein. (Fortsetzung folgt). (J. Pharm. Chim. [6] **14**. 62—70. 15/7.) PROSKAUER.

Th. Paul und **O. Sarwey**, *Experimentaluntersuchungen über Händedesinfektion.* Diese VI. Abhandlung beschäftigt sich im allgemeinen über die „Chemie der Quecksilberverbb. als Desinfektionsmittel und über die Prüfung der Händedesinfektionsmethoden, mit besonderer Berücksichtigung der modernen physikalisch-chemischen Theorien". Von PAUL und KRÖNIG (Z. physik. Ch. **21**. 414) ist der Satz aufgestellt worden, dafs die bakterientötende Wirkung der Desinfektionsmittel im hohen Grade von der chemischen Konstitution und dem Lösungszustande derselben abhängig ist. Speziell bei den Metallverbb. zeigte es sich, dafs deren Desinfektionskraft mit ihrer *K.* zusammenhängt, und dafs alle diejenigen Verbb., in denen das Metall Bestandteil eines komplexen Ions und demnach die Konzentration der Metallionen sehr klein ist, aufserordentlich geringe bakterientötende Wirkung besitzen. Vff. weisen nach, dafs die unter Anwendung eines unschädlich machenden Reagens, also beim $HgCl_2$ des von GEPPERT vorgeschlagenen Ammoniumsulfids, vorgenommene Prüfung des Effektes einer Desinfektionsmethode nur deren Minimalleistung darstellt. Auf der anderen Seite erhält man die Maximalleistung, wenn man auf die Füllung des $HgCl_2$ verzichtet. (Münch. med. Wchschr. **48**. Nr. 12. Tübingen. Bakter. Lab. Frauenklinik. Sep. v. Vff.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

P. Carles, *Medikamente und Oxydasen.* Bezugnehmend auf den Bericht BOURQUELOT's (Ärztekongrefs Paris 1900) über die Veränderungen, welche die Medikamente durch die oxydierende Wirkung der Oxydasen erleiden, weist Vf. unter Aufzählung von Beispielen darauf hin, dafs der Vorschlag BOURQUELOT's, die alkoh. Tinkturen nur noch mit siedendem A. zu bereiten, nicht annehmbar sei, solange man den Einflufs des sd. A. auf die Zus. des Auszuges nicht kenne. Zudem sei in manchen Fällen die Wirkung der Oxydasen für das Präparat keine schädliche, sondern eine günstige. (Répert. de Pharm.; Schweiz. Wchschr. Pharm. **39**. 362—64. 3/8.) DÜSTERBEHN.

H. Kühl, *Über Spiritus Formicarum.* — Frischer Ameisenspiritus, welcher zur Sättigung 18,7 ccm $^1/_{10}$ n. Natronlauge auf 10 ccm verbrauchte, wurde 2 Monate lang in völlig gefüllten, luftdicht verschlossenen Glasröhren einerseits dem direktem Sonnenlicht ausgesetzt, andererseits im Dunkeln aufbewahrt. In beiden Fällen verbrauchten 10 ccm vor der Verseifung 12,5 ccm, nach derselben 18,7 ccm $^1/_{10}$ n.-Lauge. Hiernach wären die früher erwähnten Zersetzungsprozesse (Apoth.-Ztg. **14**. 437; C. **99**. II. 532) wahrscheinlich auf eine Oxydation durch den O der Luft zurückzuführen. (Apoth.-Ztg. **16**. 569. 14/8.) v. SODEN.

Oscar Adler, *Biologische Untersuchungen von natürlichem Eisenwasser.* Veranlafst durch die Mitteilungen von BINZ (S. 365) hat Vf. nach der gleichen Richtung hin, wie dieser, Unterss. angestellt und gelangte durch dieselben zur Ansicht, dafs die entweichende CO_2 für das Ausfallen des Eisens aus den natürlichen Eisenwässern nicht allein verantwortlich gemacht werden könne. Da mit Antisepticis versetzte u. sterilisierte Proben solchen W. keine grofsen Verluste an Eisen erlitten, u. die Ndd. von Eisen in Flaschen, die nicht sterilisiert waren, reich an spirillenförmigen, mit Eisen inkrustierten Mikroorganismen waren, so schreibt Vf. diesen letzteren einen

wesentlichen Anteil an der B. der Ndd. zu. Wurden sterilisierte Eisenwässer mit den Spirillen geimpft, so fand eine starke Eisenausscheidung statt. (Dtsch. med. Wchschr. 27. 431. Prag.) PROSKAUER.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Forman* nennt das Dresdener chemische Laboratorium LINGNER den *Chlormethylmenthyläther* WEDEKIND's (C. **1901**. I. 806). Wird gegen hartnäckigen Schnupfen empfohlen. — *Neutrales und saures, camphersaures und salicylsaures Pyramidon* (EBERT u. REUTER: Chem.-Ztg. **25**. 43; C. **1901**. I. 400) sollen nach STADELMANN bei der Bekämpfung der Phthisis gute Dienste leisten. — *Rachitol* nennt FRIEDMANN ein nicht näher bezeichnetes Nebennierenpräparat, welches zur Behandlung der Rachitis empfohlen wird (vgl. C. **1900**. I. 683). — *Haltbare und wirksame Schilddrüsenpräparate* erhält man nach P. ANTOINE in der Weise, daſs man die von allen ungehörigen Bestandteilen befreiten und zerkleinerten Drüsen in einem Vakuumexsikkator über H_2SO_4 trocknet (nach 8—10 Stunden etwa 75%, Gewichtsverlust), den Rückstand mit Zucker, Traganth und Holzkohle zu Pillen formt (aus 5 g getrockneter Drüse 100 Pillen), diese völlig trocknet und mit Tolubalsam überzieht. (Pharm. Ztg. **46**. 542. 6/7.) DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Sterilisierte Eisenwässer* dürften infolge der Untersuchungsergebnisse ADLER's in absehbarer Zeit in den Handel gebracht werden. ADLER fand nämlich bei der mikr. Unters. von Eisenwässern, insbesondere der Anlagerungen an die Flaschenwandungen, daſs diese Ndd. reich mit Organismen durchsetzt sind. Durch einen Zusatz von Antisepticis oder durch Sterilisieren wird der in der Regel zu beobachtende Rückgang des Eisengehaltes des Mineralw. aufgehoben. — *Tannalin* wird eine von der Fabrik zur Verwertung Harzer Waldprodd. „Tannalin" in Thale in den Handel gebrachtes Präparat, eine gelbe Fl. von angenehmem, harzigem Geruch, genannt, die als Einreibungsmittel und als Zusatz zu Bädern, ähnlich wie das bekannte Fichtennadelextrakt, Anwendung finden soll. (Pharm. Ztg. **46**. 573—74. 17/7.) DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Agurin*, ein Doppelsalz von Theobrominnatrium und Natriumacetat, weiſses, hygroskopisches, in W. sll., stark alkal. reagierendes Pulver von noch unbekannter Zus. ist nach DESTRÉE ein gutes Diuretikum. — *Bimssteinalkoholseife in fester Form* zur Desinfektion der Hände etc. wird von Apotheker Dr. HOFFMANN in Breslau (Schwanapotheke) nach Angaben von S. PFÖRRINGER dargestellt. Man l. fein geschabte, neutrale Pflanzenfettseife oder sogen. gute Mandelseife (60—90 g) in 300 ccm sd. 96—97%ig. A. am Rückfluſskühler, verd. die Lsg. mit 700 ccm h. A., trägt 300 g vorher trocken sterilisierten, feinen Bimssteinpulvers allmählich in die Fl. ein u. schüttelt das Gemisch energisch bis zum Erkalten. — *Peroxole* nennt MAX BECK 1 oder 2%ig. Lsgg. von Salicylsäure, Phenol, β-Naphtol, Thymol, Campher, Menthol, Chininsulfat oder $ZnCl_2$ in 3%ig. H_2O_2, die auſserdem 33—38% A. enthalten. In den Handel gebracht werden diese Präparate, wasserhelle, beliebig mit W. mischbare Fll., von der Firma RASPE in Weiſsensee bei Berlin. Sie wirken in 5 oder 10%ig. Verdünnung entwickelungshemmend u. selbst keimtötend u. sollen nach BECK besonders zur Händedesinfektion geeignet sein. (Pharm. Ztg. **46**. 619. 3/8.) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

Ferruccio Zambonini, *Über einige Mineralien von Rocca Rossa und Monte Pian Real (Thal von Susa).* Die Arbeit enthält ausschlieſslich krystallographische Angaben über das V. von *Epidot, Idokras* und *Prehnit* in diesen Lokalitäten. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10**. II. 42—50. 11/8. Rom. Mineralog. Univ.-Inst.) ROTH.

Alberto Pelloux, *Bemerkungen über einige Mineralien aus den „Gruben von Cotorniano" bei Rosia (in der Provinz Siena).* Das industriell wichtigste Mineral des Bergwerkes *Rosia* ist das *Stibin*, und beschreibt Vf. seine Krystallformen, die Art seines V. zusammen mit *Quarz*, *Calcit* und *Gips*, sowie seine Übergangsformen in *Cervantit*, *Schwefel* u. *Valentinit*. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10**. II. 10—14. 30/7. Rom. Mineralog. Univ.-Inst.) ROTH.

A. Rosati, *Mikroskopisches und chemisches Studium von vulkanischen Gesteinen der Umgegend von Vizzini* (Thal von Noto, Sicilien). Die chemische Zus. der Basalte von Vizzini ist im Durchschnitt wie folgt: SiO_2 52,6, Al_2O_3 17,2, Fe_2O_3 2,4, FeO 8,6, CaO 9,1, MgO 7,2, K_2O 1,0, Na_2O 2,0% (P_2O_5 nur Spuren). Die vulkanische Formation besteht aus den 2 typischen Varietäten der Basaltfelsen, aus den nicht olivinischen und den normalen oder olivinischen Basalten. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **10**. I. 18—23. 30/7. Rom. Mineralog. und chem. Univ.-Inst.) ROTH.

Volkmar Kohlschütter, *Über das Vorkommen von Stickstoff und Helium in Uranmineralien.* Mit Hinsicht auf die Arbeiten von TILDEN (Chem. News **75**. 169) und GAUTIER (Ann. Chim. Phys. [7] **22**. 5), durch die das Vorhandensein von Gasen im Eruptivgestein fast als eine allgemeine Erscheinung erkannt worden ist, schien es wichtig, die Art des V. von N und Helium in Uranmineralien zu ermitteln; Vf. beabsichtigte daher, durch seine Arbeit Aufklärung darüber zu bringen, ob das in den Uranmineralien enthaltene Gas okkludiert oder chemisch gebunden sei. Zu diesem Zwecke suchte er zunächst die Frage nach der Bindungsart des N zu entscheiden, indem er das Verhalten des Ur und Th gegen N prüfte, und zwar unter Bedingungen, die einem natürlichen Vorgange entsprechen konnten, nämlich bei der Einw. des Gases auf die nascierenden (durch Mg-Metall aus Sauerstoffverbb. reduzierten) Metalle. Die Unters. hat im wesentlichen folgendes ergeben.

Den in den Uranmineralien enthaltenen Metallen kommt eine ganz besondere Verbindungsfähigkeit gegenüber dem Stickstoff zu. Diese beim Titan längst bekannte Eigenschaft tritt namentlich beim *Thorium* und *Uran* wieder stark hervor. Von beiden Metallen wurden deutlich charakterisierbare, auffallend beständige *Nitride* erhalten, denen die Zus. Me_3N_4 zukommt. Das Uran folgt hierin nicht den als seine Homologen betrachteten Metallen V, Mo u. Cr, sondern es reiht sich den Elementen an, welche es bei seinem V. in der Natur begleiten.

Beachtenswert ist, dafs die Nitride des Ur und Th, die durch Einwirkung von N auf die nascierenden Metalle entstehen, andere Eigenschaften haben, als die durch Erhitzen der Metalle in Stickstoff erhaltenen Verbb., obwohl sich für das Nitrid des Th in beiden Fällen die gleiche Zus. ergab. Der Vf. hält es für sehr wohl denkbar, dafs durch Einw. von N auf fertiges Metall ein Nitrid von anderem Polymerisationsgrade, also auch anderen Eigenschaften entsteht, als bei der Einw. auf das in der feinen Verteilung des Entstehungszustandes sich befindende Metall; er schlägt deshalb vor, das von ihm beschriebene Nitrid des Th vorläufig als *Metanitrid* zu bezeichnen.

Ebenso wie aus den Mineralien, so wird auch aus Thorium- und Urannitrid der Stickstoff zwar leicht durch oxydierende Substanzen als Stickgas, jedoch als Ammoniak nur beim Schmelzen mit Alkali abgespalten. Das V. von N in den Mineralien läfst sich daher leicht in Zusammenhang mit der chemischen Natur der in ihnen enthaltenen Elemente bringen, und man darf annehmen, dafs auch die natürlichen Nitride im Urgestein durch Einw. von Stickstoff auf die Metalle in einem der feinen Verteilung im Entstehungsmomente ähnlichen Zustande gebildet worden sind.

Eine Reihe von Beobachtungen spricht dafür, dafs das Gleiche vom *Helium* gilt, dafs auch sein Vorhandensein im Urgestein im Zusammenhange steht mit den che-

mischen Eigenschaften der darin enthaltenen Elemente. Aus der Thatsache, dafs Helium beim Erhitzen der Mineralien im Vakuum unter Licht- und Wärmeabgabe in Freiheit gesetzt wird, hat man gefolgert, dafs in ihnen eine endothermische Heliumverb. enthalten sei. Die gleiche Erscheinung kommt jedoch auch bei der Zers. der Nitride durch Fe_2O_3, U_3O_8 u. s. w. zustande, so dafs man ebenso wohl annehmen kann, dafs auch das Helium durch die stets vorhandenen, leicht reduzierbaren Oxyde bei einem Oxydationsvorgange frei gemacht wird. Dadurch würde es erklärlich werden, dafs das Helium z. B. aus Samarskit durch Erhitzen im CO_2-Strome vollständig, im H-Strome nur zum Teil ausgetrieben werden konnte: die leicht reduzierbaren Verbb. wurden eben vom H reduziert, ehe sie die Heliumverb. zersetzen konnten.

Nach dieser Anschauung bedurften die Verss. Ramsay's zur Darst. einer Heliumverb. der Wiederholung, da die Probe auf Helium durch Erhitzen des der Einw. des Gases ausgesetzten Metalls im Vakuum ohne Ggw. eines Oxydationsmittels ausgeführt wurde und daher unter allen Umständen hätte negativ ausfallen müssen. Es wurde daher nicht nur Uranoxyd mit Al in Heliumatmosphäre reduziert, sondern auch Samarskit, der zuvor durch Glühen seines Heliumgehaltes beraubt worden war. In keinem Falle konnte aber die Aufnahme von Helium festgestellt werden; doch glaubt Vf. nicht, dafs man in den negativen Ergebnissen dieser Verss. die völlige Widerlegung einer chem. Bindung des Heliums in den Uranmineralien sehen darf.

In diesen hat man es zweifellos mit Eruptivgestein ältester Herkunft zu thun; ihr hohes spezifisches Gewicht (7—9) im Vergleich mit der mittleren D. (5,5) der Erde und der D. (3) der Gesteinsmassen an ihrer Oberfläche weist auf ihre Herkunft aus dem innersten Kern der Erde hin. Schon nach der Kant-Laplace'schen Theorie müssen sich die Metalle mit höchster D., wie Ur und Th, zuerst verdichtet haben; dies geschah in einer an Helium offenbar sehr reichen Atmosphäre. In jenem Stadium, unter dem Einflusse einer enormen Temperatur, hat die Rk. zwischen den Metallen und den an sich wenig reaktionsfähigen Stoffen, wie C, N u. Helium stattgefunden, und zwar ging die Einw. vor sich, während die Metalle sich in feinster Verteilung befanden. Es erscheint vollkommen berechtigt, neben den von Mendelejeff und Moissan vermuteten Carbidmassen auch Nitride und Helide als Bestandteile des innersten Erdkernes anzunehmen. Erst später, unter dem oxydierenden Einflusse von Wasserdampf oder beim Empordringen wurden diese Massen zu den Oxydgemischen, die unsere heutigen Mineralien bilden. Nur geringe Mengen der ursprünglichen Verbb. entzogen sich der Oxydation, und diese sind es, die N u. Helium in den Uranmineralien gebunden halten. (Liebig's Ann. **317**. 158—89. 18/7. München. Lab. der Kgl. Akad. d. Wiss.) Hellé.

Analytische Chemie.

Georg Marpmann, *Ein neues Gasvolumeter und dessen Anwendung.* Der App. Fig. 36 ist zur schnellen Bestimmung des Harnstoffs im Harn vorzüglich geeignet. Das Glasgefäfs von ca. 50 ccm Inhalt besitzt zwei Öffnungen. In der einen ist die Pipette mit Glashahn eingeschliffen, welche die Lsg. der zu untersuchenden Substanz enthält, in der zweiten Öffnung ist ein kurzer Cylinder mit seitlichem kleinen Loch eingesetzt, welcher eine zweite Pipette von gleicher Gröfse wie die erste, jedoch ohne Hahn, trägt. Die zersetzende Fl. befindet sich in dem Glasgefäfs; in dem Cylinder ist eine Absperrfl. (verd. 60—70%ig. A. oder Hg) enthalten. Die eingeschliffenen Röhren sind in $^1/_{10}$ ccm eingeteilt und so eingesetzt, dafs der Tubus wieder vorsteht und eine Rinne bildet, die mit Hg ausgegossen wird und so einen gasdichten Abschlufs bildet. Der Druck der Wassersäule braucht wegen des minimalen Wertes nicht berücksichtigt zu werden, dagegen ist bei Hg-Füllung die Höhe der Hg-Säule dem Barometerdruck hinzuzuzählen.

App. Fig. 36 soll der chemischen Analyse im weiteren Sinne dienen. Die Pipetten *a—a* enthalten wie beim App. Fig. 37 ein in halbe Grade geteiltes Thermometer von 10—30°; sie sollen die Temperatur des Luftraumes anzeigen und ebenso wie die Ausflufsöffnungen nicht in die Fl. eintauchen. Während die eine Pipette die Probefl. enthält, kann die zweite mit einer Normalfl., z. B. mit einer 2%ig. Harnstofflsg., gefüllt sein. Man würde die Bestimmung dann in der Weise ausführen, dafs man zunächst aus 1 ccm der Normalfl. bei einer bestimmten Temperatur (z. B. 21,5°) die entsprechende Menge N (z. B. 8,32 ccm) entwickelt u. sodann das Volum N

Fig. 36.

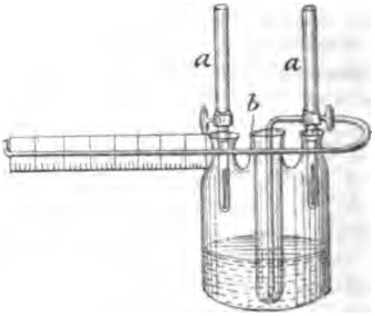


Fig. 37.

aus 1 ccm Probefl. bei genau derselben Temperatur ermittelt, wodurch man die Bestimmung des Luftdrucks und die Berechnung umgeht. Wurden z. B. aus 1 ccm Probefl. bei 21,5° 6,79 ccm N entwickelt, so berechnet sich der Harnstoffgehalt der Probefl. wie folgt: 8,32 : 2,0 = 6,79 : x. Die zweite Pipette kann auch mit W. gefüllt werden und dazu dienen, die Flüssigkeitssäule in der Steigröhre auf einen bestimmten Punkt einzustellen.

Die Steigröhre ist in der Weise konstruiert, dafs man mit Hilfe der horizontalen Kapillarröhre, die bei *b* an den App. angeschlossen werden kann, im stande ist, das Volum von $^1/_{100}$ bis $^1/_{1000}$ ccm genau ablesen zu können. Diese horizontale Röhre enthält einen kurzen Hg-Faden als Index, auch dann, wenn der übrige Teil des Mefsapp. mit verd. A. gefüllt wurde. Die Konstruktion des App. verhütet, dafs sich das Hg, falls dieses als Sperrfl. benutzt wird, mit an den Rkk. der Analyse beteiligt, so dafs man auch chemische Umsetzungen in dem App. vornehmen kann, die sich bei Ggw. von Hg sonst verbieten.

Um den Eiweifszerfall im Körper zu kontrollieren, sollte man den Gesamt-N (nach Kjeldahl) u. getrennt von diesem den Harnstoff im Harn bestimmen. Man trennt den Harnstoff von den N-abgebenden Substanzen, indem man 50 ccm Harn mit absolutem, 99%igem A. auf 250 ccm auffüllt; nach dem Absetzen werden 5 ccm der klaren Fl. = 1 ccm Harn zur Harnstoffbestimmung verwendet. — Der Beschreibung sind vier Tabellen beigegeben zur Erleichterung der Berechnungen. — Hergestellt wird der App. (DRGM. Nr. 129714) von Robert Schreiber in Freienwalde. (Pharm. Centr.-H. **42**. 451—55. 25/7.) Düsterbehn.

G. Lunge, *Über das Verfahren von Parr zur Bestimmung des Heizwertes von Brennstoffen.* Das von Parr (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 646; C. **1900**. II. 1050 ausgearbeitete Verf. der Heizwertbestimmung hat in Deutschland noch nicht die ihm gebührende Beachtung gefunden. Sie ist nach Vf.'s Erfahrungen ebenso einfach, wie zuverlässig und in 30—40 Minuten ausführbar. Als Initialzünder benutzt Vf. statt

des Kupferdrahtes ein 10 mm langes, 2,5 mm dickes Stückchen Eisendraht, für welches konstant 0,015° von der Ablesungstemperatur abgezogen werden.

PARR hat sein Verf. an amerikanischen „weichen" d. h. bituminösen Kohlen erprobt. Vf. stellt fest, dafs es für Braunkohlen, sowie für europäische Steinkohlen, resp. Anthracit mit mehr als 7500 Cal. Heizwert unter gewissen Versuchsbedingungen gleich sicher anwendbar ist. Braunkohlen sind zu entwässern und 1 g mit 10 g Na_2O_2 zu behandeln. Bei Steinkohlen unter 7500 Cal. Heizwert sind 0,5 g Substanz, 0,500 g Weinsäure, 0,400 g Eisendraht zu nehmen mit insgesamt 0,85° Temperaturkorrektur, bei höherem Heizwert 0,5 g Substanz + 0,500 g Weinsäure + 1,000 Kaliumpersulfat + 0,400 g Eisendraht = 0,99° Temperaturkorrektur. Nunmehr sind ebenfalls 73°/₀ der entwickelten Wärme auf den Heizwert der Kohle zu berechnen und bei dem Normalwasserwert des PARR'schen Calorimeters von 2123 g die korrigierte Temperaturerhöhung mit 3100 zu multiplizieren. Die Wasserwertbestimmung des Calorimeters kann man, statt durch Wägung der einzelnen Teile und Berechnung aus deren spezifischen Wärmen, auch durch Verbrennung einer Substanz von bekanntem Heizwert vornehmen, am besten einer Steinkohle von anderweitig bestimmtem Heizwert. (Z. f. angew. Ch. **14**. 793—800. 6/8. [Juli]. Zürich.) WOY.

R. Dubois, *Bestimmung des Gesamtschwefels in Brennstoffen.* An Stelle des ESCHKA'schen Gemisches verwendet Vf. eine Mischung von 4 g MnO_2, 1 g $KMnO_4$ und 2 g calcinierter Soda; 1 g Substanz wird mit dieser Mischung in einem Platintiegel gut gemischt, mit einer dünnen Schicht derselben Mischung überdeckt, $^1/_2$ Stunde vorsichtig bei aufgelegtem Deckel geglüht, dann offen bis zur dunklen Rotglut. Die Schmelze löst man in 50 ccm sd. W., säuert mit HCl an, filtriert u. fällt im Filtrat die gebildete Schwefelsäure durch $BaCl_2$. Den Schwefelgehalt der Mischung bestimmt man, da völlig schwefelfreie Reagenzien schwer zu haben sind, durch einen blinden Vers. (Bulletin de l'Association belge des chimistes **15**. 225—27. Juni. [11/5.*] Charleroi.) WOY.

Max Einhorn, *Eine neue Methode, die Salzsäure des Mageninhaltes annähernd zu bestimmen.* Auf einem etwa 8 cm langen und $^1/_2$ cm breiten Dimethylamidoazobenzolpapier wird mittels Glasstabes eine Spur des zu untersuchenden Inhaltes ausgebreitet; entsteht Rotfärbung, so wird mittels Pipette ein Tropfen des unfiltrierten Magensaftes mit zwei Tropfen W. verd. und von dieser Verdünnung wieder eine Spur auf das Reagenspapier gebracht. Bei eintretender Rotfärbung verd. man den Magensaft so lange, bis nur eine Spur oder gar keine Rötung entsteht. Die Verdünnungszahlen zeigen dabei approximativ den Gehalt der freien HCl an. So schwankte bei Aciditäten von 36—68 die Verdünnung, bis zu welcher noch Rk. eintrat, zwischen 3 und 6, bei Hyperchlorhydrie (Aciditat 72—100) zwischen 7—18. Verdünnungszahlen von 3—6 dürfen daher als normale, unter 3 als subnormale und über 6 als supernormale Aciditäten bezeichnet werden. Das Verf. kann empfohlen werden: 1. bei der Unters. mit dem Mageneimerchen, oder wo durch andere Ursachen nur sehr geringe Mengen Inhalts zu Verfügung stehen, — 2. falls es wichtig ist, einen schnellen Überblick über die Aciditätsverhältnisse zu gewinnen, u. die nötigen Titrierlsgg. nicht zur Hand sind. (Fortschr. Medic. **19**. 553—55. New-York.) PROSK.

S. Avery u. **H. T. Beans**, *Eine schnelle Methode zur Bestimmung des Arsentrioxyds im Pariser Grün.* Vff. schlagen folgende Methode vor (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 111; C. **1901**. I. 992): Man wägt von einer im Achatmörser gepulverten Durchschnittsprobe 0,2—0,3 g ab, schlämmt mit 25 ccm W. auf u. setzt unter stetem Umrühren konz. HCl hinzu, bis eben Lsg. eintritt. Man neutralisiert nun mit Na_2CO_3-Lsg., bis eben eine bleibende Fällung erscheint, fügt eine Lsg. von 2—3 g Natriumkaliumtartrat hinzu, verd. mit W. auf 200 ccm u. titriert nach Zusatz

von festem Natriumbicarbonat und Stärkelsg. mit Jod wie gewöhnlich. Die Ggw. von Kupfer beeinträchtigt die Rk. nicht. Kupferoxydul, welches schädlich wirken würde, wurde in keiner der untersuchten Proben entdeckt. Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate stimmen, auf metallisches Arsen berechnet, mit den nach anderen Methoden erhaltenen überein, auch wenn letztere die Bestimmung beider Oxydationsstufen des Arsens gestatten. Es scheint daher Arsen im Handelspariser-grün nur in der niedrigeren Oxydationsstufe vorhanden zu sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 485—86. Juli. [17/5.] University of Idaho. Chemical Laboratory.)
FAHRENHORST.

Alfred H. White, *Die Oxydation des Stickstoffs als Fehlerquelle bei der Bestimmung von Wasserstoff und Methan.* Die B. von Oxyden des Stickstoffs bei Explosionsanalysen ist schon von BUNSEN bemerkt, welcher experimentell gewisse Grenzwerte des Explosionsverhältnisses bestimmte, innerhalb deren kein merklicher Fehler eintritt. Nach ihm kann das Verhältnis für reinen Wasserstoff sich ändern von 3,81—1,55. Bei der Analyse eines Gemisches von viel H mit wenig CH_4 mit Hilfe der HEMPEL'schen Explosionspipette fand Vf., dafs beträchtliche B. von Stickstoffoxyden eintrat auch bei höheren Explosionsverhältnissen, als die höchsten von BUNSEN angegebenen. Weitere Verss. mit reinem H u. reinem CH_4 ergaben ebenfalls Verschiedenheit von BUNSEN's Resultaten. In allen Fällen wurden Oxyde des Stickstoffs gebildet, deren Menge mit der Heftigkeit der Explosion zunahm.

Der Grund der abweichenden Resultate ist in den Apparaten zu suchen. In dem von BUNSEN angewandten engen Eudiometer ist die Ausbreitung der Explosion langsamer u. die Wärmeabsorption durch die Glaswände gröfser als bei der HEMPEL-Pipette. Daher ist die Verbrennungstemperatur u. infolgedessen die B. von Oxyden des Stickstoffs geringer. Im Eudiometer herrscht ferner verminderter, in der HEMPEL-Pipette vermehrter Druck. Die von BUNSEN angegebene Verdünnung genügt daher nicht für Arbeiten mit der Pipette. Für reinen oder mit CH_4 gemischten H giebt ein Explosionsverhältnis zwischen 4 u. 3 die besten Resultate. Die Ggw. von Methan bringt ein bedeutendes Anwachsen des Fehlers mit sich.

Auch bei der Methode von DENNIS u. HOPKINS (Journ. Americ. Chem. Soc. 21. 398; C. **99**. I. 503; II. 139), bei welcher die Gase in Berührung mit einer glühenden Platinspirale verbrannt werden, tritt eine Verbrennung von Stickstoff ein. Vf. hat vergleichende Unterss. zwischen der Explosions- u. Verbrennungsmethode angestellt. Die letztere giebt leicht zu hohe Werte, besonders wenn die Spirale zu lange u. zu hoch erhitzt wird. Genaue Resultate aber sind mit beiden Methoden nicht zu erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 476—82. Juli. [Juni]. Ann Arbor. Michigan.)
FAHRENHORST.

J. Volhard, *Rhodankalium als Indikator bei der Reduktion von Eisenoxyd- zu Oxydulverbindungen.* Den im gleichlautenden Artikel von EBELING (Z. öffent. Ch. 7. 144; C. **1901**. I. 1177) gemachten Vorschlag erklärt Vf. für durchaus unzweckmäfsig. Rhodanwasserstoffsäure wird durch $KMnO_4$ oxydiert, durch nascierenden Wasserstoff reduziert. Entweder ist also nach der Reduktion noch Rhodanverb. übrig, so verbraucht diese Permanganat u. zeigt hierdurch das Eisen höher an, oder das Rhodan erleidet bei der Reduktion vollständige Zers., dann ist der Zusatz von Rhodankalium überflüssig, weil zuletzt kein Reagens übrig bleibt, das einen Rest von Oxydsalz zur Wahrnehmung brächte. Aufserdem bedarf eine sehr verdünnte Lsg. von Eisenoxydsalz eines verhältnismäfsig grofsen Überschusses von Rhodansalz, um deutliche Rötung zu geben. (LIEBIG's Ann. **198**. 327. Fufsnote.) Die bisherige Art der Prüfung bei der man einen Tropfen der auf Oxyd zu prüfenden Fl. in eine Lsg. von Rhodankalium bringt, ist mithin sicherer als das Verfahren EBELING's. (Z. f. angew. Ch. **14**. 609—10. 18/6.)
WOY.

L. L. de Koninck, *Rhodankalium als Indikator bei der Reduktion von Eisenoxyd- zu Eisenoxydulsalzen.* Anläſslich des Vorschlages von Ebeling (Z. öffent. Ch. 7. 144; C. **1901**. I. 1177) bemerkt Vf., daſs Sulfocyanate in saurer Lsg. durch Zink zers. werden, nicht zers. Sulfocyanate aber Kaliumpermanganat ernergisch reduzieren. Die Arbeitsweise von Ebeling kann daher nur zu Irrtümern Veranlassung geben. (Bulletin de l'Association belge das chimistes **15**. 230. Juni.) Woy.

Percy H. Walker, *Die volumetrische Bestimmung des Zinks.* Eine volumetrische Bestimmungsmethode für Zink, beruhend auf der Fällung als Zinkammoniumarseniat und Titration desselben mit Thiosulfat hat Meade (Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 353; C. **1900**. II. 398) angegeben. Ebenso vorteilhaft ist die Fällung als Zinkammoniumphosphat, welches man durch Lösen in S. und Zurücktitrieren des Überschusses bestimmen kann.

Zu der NH_4Cl enthaltenden Zn-Lsg. setzt man in groſsem Überschuſs NH_3 und dann Natriumphosphat und neutralisiert dann vorsichtig mit S., bis milchige Trübung eintritt. Nun erhitzt man auf 75° und fügt weiter unter stetem Rühren verd. S. hinzu, bis zur völligen Neutralisation, welche man durch Hineinwerfen von Lackmuspapier in die Lsg. erkennt. Das sich krystallinisch ausscheidende Zinkammoniumphosphat wird abfiltriert, mit k. W. ausgewaschen und in das Fällungsgefäſs zurückgebracht. Man setzt einen Überschuſs von Normalschwefelsäure hinzu und titriert unter Anwendung von Methylorange mit Normalalkali zuück. Nach der Gleichung:

$$ZnNH_4PO_4 + H_2SO_4 = ZnSO_4 + NH_4H_2PO_4$$

entspricht 1 ccm Normalsäure 32,7 mg Zn.

Da das Zinkammoniumphosphat in ammoniakalischer Lsg. nicht ausfällt, wohl aber das Magnesiumammoniumphosphat, so kann man Mg zunächst abscheiden und im Filtrat das Zn bestimmen. Mangan muſs vorher am besten durch $KClO_3$ und HNO_3 entfernt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 468—70. Juli. [8/5.] University of Arkansas.) Fahrenhorst.

Randolph Bolling, *Modifikation von William's Methode für Mangan.* Man fügt zu 5 g Roheisen 75 ccm HNO_3 (sp. G. 1,20), u. nachdem die Rk. nachgelassen hat, 10 ccm Fluorwasserstoffsäure. Unter steter Bewegung des Bechers dampft man ab, bis Eisenoxyd beginnt, sich abzuscheiden, kühlt dann ab, setzt 100 ccm HNO_3 (sp. G. 1,42) hinzu, erhitzt zum Kochen und wirft etwas Asbest und danach 7 g Kaliumchlorat in die Fl. Man kocht weiter, bis HNO_3 sich zu verflüchtigen beginnt, kühlt schnell ab und filtriert das auf den Asbestfasern abgeschiedene Mangandioxyd durch ein Filtrierrohr über Asbest. Nach zweimaligem Auswaschen mit konz. HNO_3 und dann mit W. bis zum Verschwinden der sauren Rk. bringt man Asbest samt Nd. in das Fällungsgefäſs zurück, setzt 50 ccm Ferrosulfatlösung (20 g $FeSO_4$ mit 200 ccm konz. H_2SO_4 zu 2 l gelöst) hinzu und titriert den Überschuſs mit $KMnO_4$-Lsg. (1 ccm 0,0056 g Fe) zurück.

Zur Titerstellung der Lsgg. benutzt man Eisen von genau bekanntem Mn-Gehalt, behandelt es wie angegeben, setzt $FeSO_4$ hinzu u. titriert mit $KMnO_4$ zurück. Um das Verhältnis der Lsgg. zu einander festzustellen, setzt man zur selben Lösung wiederum 50 ccm $FeSO_4$-Lsg. und titriert abermals zurück. Dies Arbeiten ist nötig, da klare Eisensulfatlsgg. etwas andere Resultate geben, als wenn Asbest und Kohle zugegen sind, welche die Erkennung des Endpunktes erschweren. Dividiert man den Prozentgehalt an Mn durch die Anzahl der durch MnO_2 oxydierten Kubikzentimeter $FeSO_4$-Lsg. und multipliziert diesen Wert mit der Zahl der angewandten Gramme Substanz, so erhält man den Titer der $KMnO_4$-Lsg. auf Mn bezogen. Hat man nun bei der Unters. eines Eisens 5 g angewandt und 6,2 ccm $KMnO_4$-Lsg. zum Zurücktitrieren verbraucht; entsprechen ferner 1 ccm $FeSO_4$-Lsg. 20,8 ccm $KMnO_4$-Lsg. u.

1 ccm der letzteren 0,0034 g Mangan, so ist der Prozentgehalt an Mangan gleich $\frac{(20,8-6,2)\cdot 0,0034\cdot 100}{5}$. Bei Erzen mit großen Mengen Kieselsäure thut man besser, in HCl zu lösen, abzudampfen und SiO_2 abzufiltrieren, um dann im Filtrat Mn zu bestimmen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 493—96. Juli. [21/6.] Roanoke, Va. Va. Iron, Coal and Coke Co., Crozer Laboratory.) FAHRENHORST.

P. Eitner u. **G. Keppeler**, *Beitrag zur Bestimmung von Phosphor und Schwefel im Acetylen und anderen brennbaren Gasen.* Vff. suchen eine vollständige Gewinnung der im Acetylen enthaltenen Verunreinigungen an Schwefel und Phosphor durch totale Verbrennung des Gases zu erreichen. Das Rufsen bei der Verbrennung läfst sich verhindern, sobald man hierfür nicht Luft, sondern Sauerstoff verwendet u. sich dazu eines Brenners bedient, welcher eine kleine Gebläselampe, ähnlich der unter der Bezeichnung „DANIELL'scher Hahn“ bekannten, vorstellt. Der Kopf derselben wird durch eine verschiebbare Hülse gebildet, welche oben durch eine mit zentralem Loche versehene Platinplatte abgeschlossen ist. Unter dieser befindet sich die ebenfalls aus Platin hergestellte Sauerstoffdüse, die durch eine mit Löchern versehene Messingscheibe genau zentrisch gehalten wird. Die Öffnung der Sauerstoffdüse ist etwas kleiner, als das darüber befindliche Loch in der Platinplatte. Die gegenseitige Lage dieser beiden Öffnungen ist so zu wählen, dafs der O-Strahl das Acetylen durch die obere Öffnung mit hindurch reifst. Ein solcher Brenner wird in einem Porzellankopf befestigt, unter eine Glashaube gebracht, wie solche von DREHSCHMIDT bei der Schwefelbestimmung im Leuchtgase benutzt wird. An das Ausgangsrohr der Haube schliefsen sich nach einander zwei Zehnkugelröhren und eine PÉLIGOT'sche oder VOLHARD'sche Vorlage an. In der ersten Zehnkugelröhre befindet sich W., in der zweiten eine aus NaOH u. Br bereitete Hypobromitlsg.; die Vorlage ist leer u. dient nur dazu, etwa aus den vorhergehenden Röhren überspritzende Fl. aufzunehmen. Der ganze App. steht mit einer Wasserstrahlpumpe in Verb. Die Wirkung der letzteren wird so reguliert, dafs in der zweiten gröfseren Zehnkugelröhre die durchgehenden Luftblasen gerade noch zählbar sind. Die Flammenhöhe wird derart eingestellt, dafs pro Stunde ca. 10 l Acetylen verbrennen. Als Sperrflüssigkeit für den Gasmesser dient konz. NaCl-Lsg., welche mit dem gleichen Acetylen gesättigt ist. Die O-Zufuhr mufs so reguliert werden, dafs das Acetylen entleuchtet brennt.

Ein grofser Teil der bei der Verbrennung gebildeten P_2O_5 schlägt sich schon an den Wänden der Glashaube nieder; das Glas wird dabei ziemlich stark angegriffen. Die Haube mufs daher besonders behandelt werden, indem sie längere Zeit mit h. HCl-haltigem W. gefüllt bleibt; dann wird die Fl. eingeengt, mit NH_3 u. Ammoniumcarbonat versetzt, von SiO_2 und sonstigen Verunreinigungen durch Filtrieren befreit, und das Filtrat mit dem aus den Absorptionsgefäfsen stammenden vereinigt. Man bestimmt die P_2O_5 als $Mg_2P_2O_7$. Im Filtrat von der P_2O_5-Fällung wird SO_3 bestimmt.

Mittels des Verf. wurde stets mehr P im Acetylen gefunden, als mittels der von LUNGE u. CEDERKREUTZ (Z. f. angew. Ch. **1897**. 651; C. **97**. II. 1058) empfohlenen Hypochloritmethode.

Die Anwendung des Verbrennungsverfahrens mit Sauerstoffgebläse ist nicht auf Acetylen beschränkt, sondern ist auch von Vorteil bei Unterss. von Methan und anderen Gasen, sowie von brennbaren Fll., wenn man mit letzteren Luft oder H carburiert. (J. f. Gasbel. **44**. 548—52. Karlsruhe. Chem.-techn. Inst. d. Techn. Hochschule.) PROSKAUER.

H. Pellet, *Nachweis und Bestimmung geringer Mengen von Salicylsäure in Wein und in verschiedenen Nahrungsmitteln nach der Methode von Pellet und Grobert.* Enthält ein Wein in 1 hl nur 25—50 mg Salicylsäure, so ist das Verf. von PELLET

und GROBERT (C. **1900**. II. 1293) anwendbar, wenn man 300—500 ccm Wein verarbeitet und die schliefsliche Bzn.-Lsg. der Salicylsäure, 20—30 ccm, mit 10 ccm W. schüttelt. $FeCl_3$ zeigt dann die bekannte Violettfärbung. Aber selbst 10 mg Salicylsäure in 1 hl sind noch nachweisbar, wenn man 1 l Wein mit Alkali bis zur alkal. Rk. versetzt, auf 100 ccm eindampft, dann ansäuert, mit 200—300 ccm Ä. ausschüttelt, das Ä.-Extrakt alkal. macht, eindampft und den angesäuerten Rückstand mit 50 ccm Bzn. auszieht. Schüttelt man 25 ccm Bzn.-Lsg. mit 10 ccm W. und fügt verd. $FeCl_3$-Lsg. hinzu, so erhält man eine sehr hübsche Violettfärbung. Hiernach läfst sich Salicylsäure noch in einer Verd. von 1 : 10000000 nachweisen. Vf. hebt hervor, dafs bisher in keinem Falle erwiesen worden sei, dafs der die Violettfärbung mit $FeCl_3$-Lsg. liefernde, sich in Spuren in manchen Naturweinen vorfindende Körper nicht Salicylsäure sei. (Mon. scient. [4] **15**. 492—94. Aug.) HEFELMANN.

H. Pellet, *Über die Natur des in Naturweinen enthaltenen, mit Eisenchlorid die Violettfärbung liefernden Körpers. Über das Vorkommen der Salicylsäure in Naturweinen.* Verdampft man eine verd. wss. Salicylsäurelsg., so können sich bis zu 80—90% der S. verflüchtigen. Der Punkt, wo die Verflüchtigung beginnt, läfst sich leicht finden. Es ergab sich, dafs sich Salicylsäure verflüchtigt, wenn die Lsg. in 10 ccm 0,6—0,7 mg S. oder 6—7 cg im Liter enthält. Unter Berücksichtigung dieser Thatsache u. Feststellung des ursprünglichen Volums der Fl. und des Volums bei Eintritt der Salicylsäurerk. des Dampfes läfst sich der Salicylsäuregehalt der ursprünglichen Fl. ziemlich genau bestimmen. Zur Ausführung der Probe bringt man auf eine mit angefetteter Leinwand abgeriebene Porzellanplatte mittels fein ausgezogener Pipette kleinste Tröpfchen von 0,2—0,3%ig. $FeCl_3$-Lsg. In diese Tröpfchen taucht man die vorher angefeuchteten unteren Enden von Glasstäben, an denen sich die Salicylsäuredämpfe kondensiert haben. Flüchtige SS. stören die Rk. einigermafsen. Bei Weinen mit 0,005—0,001 g Salicylsäure in 1 l extrahiert man gröfsere Mengen Wein nach PELLET und GROBERT erst mit Ä. und Bzn. und führt mit 10—20 ccm Bzn.-Lsg. und 20 ccm W. die Dampfprobe aus. — Nach Vf.'s Ansicht kann der die $FeCl_3$-Rk. bei der Dampfprobe gebende Körper nur Salicylsäure sein. FERREIRA DA SILVA fand in portugiesischen Weinen einen Körper, der 1. mit $FeCl_3$ direkt Violettfärbung; 2. mit $FeCl_3$ auch bei Vf.'s Dampfprobe die Violettfärbung ergab; 3. mit HNO_3, NH_3 und $FeCl_3$ Rotfärbung; 4. Gelbfärbung mit H_2SO_4, HNO_3 und NH_3; 5. JORISSEN's Rk. mit Essigsäure, KNO_2 und $CuSO_4$; 6. Rosafärbung mit MILLON's Reagens; 7. PLEIGGE's Reaktion (ähnlich MILLON's Reaktion); 8. keinen Nd. gab mit $FeCl_3$ und $CaCO_3$. Trotzdem hält FERREIRA DA SILVA die Identität dieses Körpers so lange nicht für erwiesen, als der Körper nicht in Substanz isoliert und elementaranalytisch als Salicylsäure erkannt worden sei. (Mon. scient. [4] **15**. 494—97. Aug.) HEFELMANN.

Adolf Jolles, *Ersatz für die Kjeldahl-Bestimmung im Harn für klinische Zwecke.* Die überwiegende Mehrzahl der im Harn vorkommenden N-haltigen Stoffe giebt entweder ihren N bei Behandlung mit Bromnatronlauge direkt ab oder geht durch Oxydation in solche Körper über, die, wie NH_3 und Harnstoff, ihren ganzen N mit Bromlauge entwickeln. Vf. hat diese Thatsachen für Harnsäure, Purinbasen, Hippursäure und Eiweifskörper bewiesen. Im Prinzip beruht die Methode auf der Oxydation mit $KMnO_4$ in schwach saurer Lsg. in der Siedehitze bis zum Bestehenbleiben der Rotfärbung, in darauffolgender Neutralisation und Entw. des N in einem Azotometer mit Schüttelgefäfs. (Ztschr. physiol. Ch. **29**. 222; C. **1900**. I. 1105; Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1246. 2119; C. **1900**. I. 1246; II. 431; Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2834; C. **1900**. II. 1101). Harnstoff, Harnsäure, Purinbasen, NH_3, Hippursäure, Oxalursäure, Carbonsäure, Allantoin enthalten mehr als 90%, wahrscheinlich 95%

des gesamten im Harn enthaltenen N. Man macht also keinen grofsen Fehler, wenn man statt des Gesamt-N im Harn den durch Oxydation in Harnstoff und NH_3 verwandelbaren N für Zwecke der pathologischen Chemie bestimmt.

5 ccm des zu untersuchenden Harnes werden mit 5 ccm destilliertem W. versetzt; hiervon werden 5 ccm mit dest. W. auf 150 ccm verd. und mit 2 ccm konz. H_2SO_4 (D. 1,84) erwärmt. Darauf wird $KMnO_4$-Lsg. (ca. 4 g i. l.) kubikzentimeterweise so lange hinzugefügt, bis nach $^1/_4$ stündigem Kochen der letzte $KMnO_4$-Zusatz nicht mehr verschwunden ist. Die Fl. wird mit etwas Oxalsäurelsg. entfärbt, abkühlen gelassen und mit Natronlauge von 32° Bé. alkal. gemacht. Sie kommt dann in das Schüttelgefäfs des (Ztschr. physiol. Ch. **24**. 236; C. **1900**. I. 1105) beschriebenen Azotometers, worin ihr N-Gehalt volumetrisch bestimmt wird. Die Zahl der gefundenen ccm mit jener Zahl multipliziert, welche in der dem Azotometer beigegebenen Tabelle dem Gewichte eines ccm N unter abgelesenem Drucke u. Temperatur entspricht, giebt das Gewicht des N in der angewandten Harnmenge. Die Abweichungen im N-Gehalte, der mit dieser Methode erhalten wurde, von den mittels Kjeldahl-Bestimmungen in Harnen verschiedener Herkunft gewonnenen Zahlenlagen zwischen —5,2 bis —0,3%. (Centr.-Bl. f. inn. Med. **22**. 719—23. 27/7. Wien. Chem.-mkr. Lab. von M. und A. Jolles.) Proskauer.

W. A. Puckner, *Die Extraktion von Morphin mit nicht mischbaren Lösungsmitteln.* Veranlafst durch die Arbeit von Wirthle (Chem.-Ztg. **25**. 291; C. **1901**. I. 1018) veröffentlicht Vf. einige ähnliche Bestimmungen. Er hat die Ausschüttelung von Morphin mit einer Mischung von 80 Tln. Chlf. und 20 Tln. A. nach Zusatz von NH_4OH und NaOH allein oder in Verb. mit NH_4Cl, NaCl und $NaHCO_3$ studiert u. stellt die Resultate in einer Tabelle zusammen. Bei Anwendung von 0,1 g Morphin werden durch dreimalige Ausschüttelung mit je 10 ccm des Chloroformalkoholgemisches fast 98% gewonnen, wenn ein kleiner Überschufs an NH_3 hinzugefügt ist. Bei Ggw. eines grofsen Überschusses erhält man noch 90% durch drei und alles Morphin durch fünf Ausschüttelungen. Ebenso wie bei fixem Alkali hebt auch bei NH_3 Natriumbicarbonat den Einflufs eines Überschusses auf. Hinzufügung von NH_4Cl giebt schlechte Resultate. NaOH allein oder zusammen mit NaCl ist völlig unbrauchbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 470—73. Juli. [11/6.] University of Illinois.) Fahrenhorst.

E. Carlinfanti, *Über die Untersuchung von Chinindisulfat.* Um zu bestimmen, ob ein neutrales Chininsulfat noch Alkaloide der Chinarinde, speziell Cinchonin, Chinidin etc. enthält, hat sich die in den Pharmakopöen, pharmazeutischen Lehrbüchern etc. beschriebene Methode von Kerner bewährt. Die verschiedenen Methoden jedoch, die angegeben sind, um das Chinindisulfat in das neutrale Sulfat zu verwandeln, bringen zugleich mit diesem auch anorganische Salze (Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze) in Lsg., die das Resultat, wie Vf. durch eigene Verss. bestätigen konnte, in verschiedenem Sinne beeinflussen. Vf. empfiehlt daher, in folgender Weise zu verfahren: Eine Lsg. von 1,5 g des krystallwasserhaltigen Salzes in 15—20 ccm W. behandelt man mit 100 ccm Ä., nach vorherigem Zusatz von etwas überschüssiger 25%ig. NaOH. Nach erfolgter Scheidung der beiden Schichten dekantiert man die wss. alkal. Lsg. und wäscht 3mal mit je 2—3 ccm W. die äther. Lsg., filtriert dieselbe und wiederholt noch einmal mit dem abdestillierten Ä. die Operation. Man löst dann das zurückbleibende Alkaloid in absolutem A., fügt eine wss. Lsg. von 1,49 g desselben Disulfats und so viel A. hinzu, dafs in der Wärme alles gel. bleibt, verdampft im Wasserbade zur Trockene, wäscht den Rückstand mit wenig Ä., trocknet bei 40—50° und prüft das so erhaltene neutrale Chininsulfat nach Kerner. (L'Orosi **24**. 181—83. Juni. [Juni.] Rom. Chem. pharmazeut. Univ.-Inst.) Roth.

Charles B. Davis, *Über die Entfernung und quantitative Bestimmung von Wasser in Ölen, Fetten und Wachsen.* Zur Vermeidung des Schäumens und Verspritzens bei der Wasserbestimmung in Ölen, Fetten etc. empfiehlt Vf. die Anwendung eines weithalsigen Wägeglases, welches zur Hälfte mit dickem Filtrierpapier gefüllt ist. Man trocknet bei 110° bis zur Gewichtskonstanz, bringt dann das Öl hinzu, welches von dem Papier völlig aufgesaugt wird, und trocknet wiederum bei derselben Temperatur. Feste Fette schm. beim Erhitzen u. verteilen sich ebenfalls in der Papierfüllung. (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 487—88. Juli. [19/3.].)
FAHRENHORST.

Technische Chemie.

Oskar Markfeldt, *Über die Herstellung von Reservoirs für saure oder alkalische Flüssigkeiten.* Vf. bespricht die Herstellung derartiger Reservoirs aus tafelförmigen Steinen von gebranntem Material unter Benutzung des säurefesten Asphalts der Firma Chemische Fabriken und Asphaltwerke A. G., Worms a. Rh. In einem solchen Bassin wurde zunächst während mehrerer Wochen rohe Salzsäure von 21° Bé. aufbewahrt, darauf wurde Salpetersäure von 1,32 D. wiederum einige Wochen darin gelassen, und schliefslich wurde Schwefelsäure von 50° Bé., die auf 65° C. erwärmt worden war, in dasselbe gebracht, darin erkalten und ca. ein Jahr stehen gelassen. Die Wände erwiesen sich danach absolut intakt. Auch Alkalien und die verschiedensten Salzlsgg. griffen den Asphaltbelag nicht an. (Z. f. angew. Ch. **14**. 801—4. 6/8. [Januar]. Worms.) WOY.

Thonwarenwerk Bettenhausen in Cassel, *Erwiderung auf den Artikel: „Neues aus der Steinzeugindustrie" von O. Schärtler.* Dieser Artikel (S. 513) preist als Neuheit Steinzeuggefäfse von KRÜGER und HOFFMANN, welche allen übrigen gegenüber infolge ihrer Gröfse überlegen sein sollen. Derartige Gefäfse sind von dem Thonwarenwerk Bettenhausen Dr. Dr. Plath, Staub u. Piepmeyer in Cassel zuerst, und zwar nach Patent Nr. 94847 vom 18. Juli 1896 gebaut. Letztere Firma hat die obige wegen Patentverletzung verklagt. (Z. f. angew. Ch. **14**. 805. 6/8.) WOY.

M. Metzger, *Verbessertes Verfahren zur Trennung der Öle von ihren flüchtigen Lösungsmitteln.* (Aus Les Corps gras industriels.) Die Erfindung besteht nur darin, die Lsg. des Öles in dem Lösungsmittel auf eine Temperatur zu erhitzen, bei welcher das letztere verdampft, dann W. hinzuzufügen, das fast auf die Temperatur der Mischung erhitzt ist, das Gemisch mechanisch zu bewegen und die Dämpfe zu entfernen. Die Arbeit enthält die genaue Beschreibung des für dieses Verf. besonders geeigneten App. und nähere Angaben über die Arbeitsweise und ihre Vorteile. Nach diesem Verf. erhält man ein Öl, das, im Gegensatz zu dem nach der alten Methode durch direkte Einführung von Dampf von seinem Lösungsmittel befreiten Extraktionsöl, in Geruch und Geschmack milde ist. Durch die Einführung des W. ist das Öl gewaschen und gereinigt, so dafs eine nachfolgende Operation zu diesem Zwecke überflüssig ist; ferner enthält das Öl keinen Bodensatz und keine sonstigen Verunreinigungen, ist sehr klar und gleicht unter allen Umständen dem durch Pressung gewonnenen Öl. (Schlufs folgt). (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **8**. 160—63. August.)
ROTH.

J. Lewkowitsch, *Candlenufsöl (Bankulnufsöl).* Die vom Vf. gefundenen Konstanten sind: $D^{15,5}$. 0,925 65, Verseifungszahl 192,6, unl. Fettsäuren u. Unverseifbares (HEHNER-Zahl) 95,5, Jodzahl 163,7 (DE NEGRI: 136,3—139,3), Refraktionskonstante (Butyrorefraktometer) 76 bei 25°, 78,5 bei 20° C, Acetylzahl 9,8 und Oxyfettsäuren, unl. in PAe., 0,21°/₀. Die entschälten Nüsse (von Aleurites moluccana) lieferten 58,6°/₀

Öl bei der Extraktion. Die technisch hergestellten Kuchen enthielten 10,0% Feuchtigkeit, 8,8% Öl, 46,16% N-haltige Substanzen, 8,28% Asche (darin 23,52% K_2O und 53,04% P_2O_5), 1,47% Rohfaser und 25,29% (Differenz) Stärke, Zucker etc. (Chem. Rev. Fett- u. Harz.-Ind. **8**. 156. August.) Roth.

F. Kassler, *Acidifikation der Fettsäuren.* Im Interesse der Glyceringewinnung ist man von der ursprünglich direkten Verseifung der Rohfette zur Acidifikation der Fettsäuren übergegangen, und haben sich dabei die App. von Jules Engelhard, Paris-Neuilly, gut bewährt. Vf. hat nun Verss. darüber angestellt, welche Vorteile die Säuerung der Fettsäuren mit H_2SO_4 gegenüber dem früheren Verf. der direkten Dest. der im Autoklaven behandelten Rohfette bietet. Man nimmt an, daſs bei der Acidifikation sich eine Oleïnsulfosäure bildet, die sich beim Kochen mit W. unter H_2SO_4-Abspaltung in Oxystearinsäure umwandelt. Die Verss. mit La Plata Talg, Palmöl (diverse Sorten), Knochenfett, Pflanzentalg, Oleïn und Walköl ergaben nun, daſs ziemlich gleichmäſsig ein Drittel der in den Fettsäuren befindlichen Ölsäure in Oxystearinsäure umgewandelt wurde. Die letztere geht bei der Dest. in feste Isoölsäure über u. erhöht als solche ganz bedeutend die Ausbeute an Stearin. Isoölsäure hat selbstverständlich dieselbe Jodzahl wie Ölsäure, u. erklärt sich damit die hohe Jodzahl des auf diese Weise gewonnenen Stearins gegenüber dem durch direkte Pressung der Fettsäuren oder Dest. mit darauffolgender Pressung hergestellten Prod. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **8**. 155—56. August.) Roth.

C. Rumpf, *Verfahren, um gewisse basische Farbstoffe wasser-, seifen- und säureechter zu machen.* Zu diesem Zweck behandelt man die Farbstoffe, die wie *Diamantfuchsin, Safranin, Chrysoidin etc.* freie Amidogruppen enthalten, nach dem Auffärben auf die Faser noch mit Formaldehyd, bezw. mit Formaldehyd und mehrwertigen Phenolen. Im ersteren Falle tritt gemäſs der Gleichung:

$$2(C_6H_4NH_2)C{<}{C_6H_4NH_2Cl \atop C_6H_4NH_2} + CH_2O =$$

$$H_2O + (C_6H_4NH)_2C{<}{C_6H_4NH_2Cl \atop C_6H_4NH{-}CH_2{-}} {ClH_2NC_6H_4 \atop HNC_6H_4}{>}C(C_6H_4NH_2)$$

unter Wasseraustritt eine Kondensation von zwei Farbstoffmolekülen ein, im zweiten Fall dagegen:

$$(C_6H_4NH_2)C{<}{C_6H_4NH_2Cl \atop C_6H_4NH_2} + 2CH_2O + 2C_6H_4(OH)_2 =$$

$$2H_2O + C{<}{C_6H_4NH_2Cl \atop (C_6H_4NH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4OH)_2}$$

eine weit festere Verb. zwischen Farbstoff und Phenol, die auch weit widerstandsfähiger gegen Seife ist, als das mit Formaldehyd allein erhältliche Prod. Natürlich kann man auch die anderen H-Atome der Amidogruppen noch ersetzen. Die Farbennüance ändert sich dabei nach blau, so wird der Ton des Fuchsins um so blauer, je mehr H der Amidogruppen durch den Sauerstoff des Formaldehyds wegoxydiert sind. Diamantfuchsin ändert bei dieser Nachbehandlung seine Farbe nach Rotviolett, Safranin nur wenig nach Blau, Chrysoidin wird dabei bedeutend röter; die den basischen Farben eigene Lebhaftigkeit bleibt den Färbungen erhalten. (Färberzeitung **12**. 229—30. 1/8.) Roth.

Moriz Kitt, *Ein Sikkatif für Ölfarben in Tuben.* Eine durch Anreiben von Öl mit spezifisch schwereren Mineralfarben, wie z. B. Bleiweiſs oder Zinnober, bereitete Farbpaste scheidet sich, in Tuben eingefüllt, mit der Zeit wieder in ihre Bestandteile, Farbkörper und Öl. Diesem Übelstande sucht man meist dadurch abzuhelfen, daſs

man als Verdickungsmittel etwa 5—10% Wachs hinzugiebt. Ein Zusatz von Wachs zum Leinöl läfst sich in dieser Menge noch annähernd durch die Verseifungszahl des Gemisches bestimmen. Zu diesem Zweck wird die Tubenfarbe auf gutes Filtrierpapier ausgedrückt, im Soxhlet'schen App. mit Ä. extrahiert, und in dem beim Verdunsten des Ä. hinterbleibenden Bindemittel die Verseifungszahl ermittelt. Der Zusatz von Wachs soll aber bewirken, dafs die damit versetzten Ölfarben zu matt auftrocknen und beim Übermalen nicht an der übermalten Farbenschicht adhärieren. Vf. fand nun, dafs weit geeigneter als Wachs fest gewordenes, kalt geprefstes *Holzöl* (Elaeococcaöl) ist, das in Glasröhren von etwa 1 cm Durchmesser mehrere Wochen dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt gewesen ist. Die Farben werden dadurch sogar besser trocknend, wie Verss. mit reinem Leinöl und mit Mischungen von Leinöl mit 1, 5, 10 und 20% dieses belichteten Holzöles zeigten. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 8. 157. August.) Roth.

Willenz, *Ein Ersatz für Bleiweifs.* Nach allgemeinen Bemerkungen über das Zustandekommen der weifsen Farbenwirkung bespricht Vf. die Verss., das so überaus schädlich wirkende Bleiweifs durch eine unschädlich wirkende, weifse Farbe zu ersetzen. Das auf nassem Wege hergestellte Mühlhausener Weifs, ein krystallinisches Bleisulfat, hat die auf dasselbe gesetzten Hoffnungen enttäuscht. Dagegen empfiehlt Vf. aufs wärmste das nach dem Verf. von Macdonald auf trockenem Wege hergestellte Bleisulfat, welches durch Oxydation von PbS gewonnen wird und völlig amorph ist. Es hat durchaus die gleiche Deckkraft und Trockenfähigkeit wie Bleiweifs und ist nach Vf.'s Verss. als in allen in Betracht kommenden Fll. unl. zu bezeichnen. Insbesondere wurde das Verhalten geprüft gegen reines W., gegen mit CO_2 gesättigtes W., n. Natronlauge, 1%ige HCl, 5%ige Essigsäure, 5%ige Milchsäure, gegen die Stutzer'sche Verdauungsfl., gegen ein Salzgemisch, welches dem menschlichen Schweifs entspricht. Blei ging hierbei auch nicht in kleinsten Spuren in Lsg. Ein besonderer Vorzug des Bleisulfats ist im Gegensatz zu Bleiweifs dessen Unempfindlichkeit gegen H_2S-Dämpfe. (Bulletin de l'Association belge des chimistes 15. 230—45. Juni. [Mai.*] Anvers.) Woy.

P. Huth, *Eine Frage, Braunkohlenteerschweelerei betreffend.* Vf. wirft die Frage auf, ob die Anwendung überhitzten Dampfes oder anderer sauerstoffreicher Gase für die Schweelerei von Vorteil ist oder nicht. Vf. ist der Ansicht, dafs, entgegen der in der Technik weit verbreiteten Ansicht, die Zers. möglichst zu vermeiden ist, da darunter die Qualität der Öle, ihr Geruch, der F. des Paraffins und des Montanwachses leidet. Die einfachste Methode zur Gewinnung des Bitumens aus der Schweelkohle wäre die Extraktion mittels Bzn., Bzl. etc., so wird auch in einer neu gegründeten Fabrik, deren Rentabilität allerdings noch nicht beurteilt werden kann, aus dem Bitumen rein weifses Wachs, F. 80°, gewonnen. Den Schlufs der Arbeit bilden technisch-maschinelle Vorschläge des Vf's. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 8. 158—59. August.) Roth.

W. Will, *Untersuchungen über die Stabilität von Nitrocellulose.* (Schlufs vom vorstehenden Ref.) III. Die Resultate der quantitativen Prüfungsmethode in Beziehung zu den Eigenschaften der fertigen Nitrocellulose. Direkte Beziehungen zwischen N-Abspaltung der Nitrocellulose unter Einw. einer Temperatur von 135° und ihrem Prozentgehalt an N, ihrer Löslichkeit in Ä.-A., ihrer Viskosität und dergl. haben sich nicht auffinden lassen. Die Annahme dafs alle in A. l. Bestandteile der Nitrocellulose, zu denen auch gewisse niedere Nitrate der Cellulose gehören, unbeständig seien, wurde nicht bestätigt. Es ergab sich, dafs die mit stark wasserhaltigen SS. herstellbaren N-ärmeren in A. l. Cellulosenitrate sehr leicht in sehr haltbarem Zustande zu gewinnen sind. An sich ist auch die Viskosität kein

sicheres Merkmal für die Instabilität. — Vergleiche der Stabilitätszahlen mit den qualitativen Beständigkeitsproben lehrten betreffs der Jodzinkstärkeprobe, daſs diese dem Werdegange der Nitrocellulose im allgemeinen gut folgt und geeignet ist, im Betrieb die fortschreitende Reinigung des Nitriergutes zu erkennen. Ein allgemein gültiger Parallelismus zwischen den nach der Jodprobe und Vf.'s Verf. gewonnenen Resultaten besteht jedoch nicht. Die Verpuffungsprobe in der üblichen Ausführungsform harmoniert besser mit Vf.'s Verf. als der Jodtest, vermag aber nur grobe Unterschiede nachzuweisen, da die Verpuffungstemperaturen sehr verschieden stabiler Wollen zu nahe bei einander liegen und durch Zufälle unkontrollierbar stark beeinfluſst werden. Im allgemeinen parallel laufen die Resultate der „Stabilitätsprobe bei 135°" mit dem quantitativen Verf. Vf.'s.

IV. Die Resultate der quantitativen Prüfungsmethode bei verschiedenen Prüfungstemperaturen. Die Angreifbarkeit der Nitrocellulose durch eine hohe, konstante Temperatur steht in zahlenmäſsigem Zusammenhang mit der Art ihrer Fertigung: verschieden lange oder ungleich gereinigte Nitrocellulosen nehmen einen charakteristisch verschiedenen Zersetzungsverlauf. Mit steigender Reinigung werden die Zersetzungsdiagramme geradliniger. Nitrocellulose, die bei 135° einen unstetigen, sprunghaften Zersetzungsverlauf nimmt, behält diese Eigenschaft auch bei den in der Praxis wichtigen niederen Temperaturen bei, während bei einer im Grenzzustande befindlichen Nitrocellulose der Verlauf der Zers. unter allen Umständen ein gleichmäſsiger bleibt.

V. Wodurch ist eine haltbare Nitrocellulose gekennzeichnet? Die Nitrocellulose kann in einen Zustand gebracht werden, im dem sie bei ihrer Zers. unter dem Einflusse hoher Temperatur in gleichen Zeiten gleiche Mengen N abspaltet. Eine solche Nitrocellulose neigt nicht zu mehr oder weniger plötzlich sich steigernder Zers., wenn diese z. B. durch Erwärmung allmählich eingeleitet ist. Zur Prüfung des zeitlichen Verlaufs der N-Abspaltung eignet sich eine Temperatur von 135° am besten. Alle Nitrocellulosen lassen sich mit erreichbaren technischen Hilfsmitteln in einen „Grenzzustand" überführen, und es erscheint notwendig, daſs auch die Groſsfabrikation auf die Erfüllung höherer Stabiliätsanforderungen hinarbeite; insbesondere sollte zur Darst. gelatinierter Pulver keine Nitrocellulose verwendet werden, die nicht den als Grenzzustand bezeichneten Reinheitszustand erreicht hat. Weitere Unterss. des Vf.'s sollen Aufklärung darüber bringen, wodurch bei Weiterverarbeitung anscheinend gut haltbarer Nitrocellulosen diese wieder unstabil werden können. Für die Betriebskontrolle empfiehlt Vf., bis auf weiteres die bisher üblichen qualitativen Proben beizubehalten, zur Kontrolle lagernder Bestände und in allen Zweifelsfällen aber sein Verf. heranzuziehen. — Anhangsweise wird erwähnt, daſs sich an Stelle von vorgetrockneter Schieſswolle auch nasse, wie sie aus der Zentrifuge kommt, direkt im App. des Vf.'s prüfen läſst, daſs ferner der Reduktionsofen in Form einer kupfernen U-Röhre innerhalb des Gehäuses (Schrankes) um den Zers.-App. angebracht ist, und daſs endlich eine Gasmeſsröhre verwandt wird, welche aus dem eigentlichen Gasmeſsrohre und einem unteren zickzackförmig gebogenen Teile besteht, welch letzterer zur vollständigen Absorption der CO_2, auch bei ziemlich raschem Strom, dient. (Z. f. angew. Ch. **1901**. 774—83. 30/7. [März.* Berlin.] Chem.-phys. Abt. d. Centralst. f. wiss.-techn. Unterss.) HEFELMANN.

Bibliographie.

Béhal, A., Traité de Chimie organique d'après les théories modernes. Tome I. Paris 1901. gr. in-8. 940 pg. av. figures.
Prix de l'ouvrage complet (2 volumes) Mark 27.

Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie. Zeitschrift für die gesamte Biochemie, unter Mitwirkung von Fachgenossen herausgegeben von **F. Hofmeister.** (In halbjährlichen Bänden.) Band I. Heft 1 und 2. Braunschweig 1901. gr. 8. SS. 1—80.
Preis des vollständigen Bandes (12 Hefte) Mark 15.

Fischer, E., u. **Guth, M.**, Der Neubau des I. chemischen Instituts der Universität Berlin. Berlin 1901. fol. V u. 76 SS. mit 12 Tafeln u. 28 Abbildungen. Gebunden. Mark 11.

Hourier, E., et **Malepeyre, F.**, Nouveau manuel complet de la Distillation de la Betterave, de la Pomme de terre et des Racines féculantes ou sucrées desquelles on peut extraire de l'Alcool. Nouvelle édition, entièrement refondue et augmentée par A. Larbalétrier. Paris 1901. 12. 300 pg. av. 3 planches. Mark 2,50.

Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie und Gewerbestatistik für das Jahr 1900. Jahrgang 46. (Neue Folge. Jahrg. 31). Bearbeitet von **F. Fischer.** Abteilung II: Organischer Teil. Leipzig 1901. gr. 8. XXVI u. 629 SS. mit 87 Abbildungen. Mark 14.
Jahrg. 46, jetzt vollständig in 2 Abteilungen, 623 u. 655 SS. mit 336 Abbildungen. Mark 28.

Kuhn, C., Ein Beitrag zur Geschichte der Acetylenindustrie. München 1901. 8. 38 SS. Mark 0,80.

Larbalétrier, A., Le Sel, les Salines et les Marais salants. Paris 1901. 8. 166 pg. av. 25 figures. Mark 2,20.

Malepeyre, F., Nouveau manuel complet de la fabrication des Colles. Nouvelle édition entièrement refondue par H. Bertran. Paris 1901. 12. 506 pg. av. figures. Mark 2,50.

Namias, R., Manuale teorico-pratico di Chimica fotografica. 2. edizione. Modena 1901. 12. 414 pg. Mark 5.

Rothschild, H. de, Les théories Pasteuriennes appliquées à l'industrie laitière. Paris 1901. 8. 20 pg. av. 2 planches coloriées.

Thomas, V., Les Plantes tinctoriales et leurs principes colorants. Paris 1901. 8. 196 pg. Mark 2,20.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12o. Nr. 123745 vom 9/3. 1900. [22/8. 1901].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Diamidoanthrachinonen und Formaldehyd.* Wenn man *Formaldehyd* (zweckmäfsig in alkoh. Lsg.) ohne Zusatz von SS. auf *Diamidoanthrachinone* einwirken läfst, so entstehen Verbb., welche an sich keinen Farbstoffcharakter besitzen, aber zur Herst. neuer Farbstoffe dienen, die sich aus dem Diamidoanthrachinon selbst nicht gewinnen lassen. Der Bestimmung des verbrauchten Formaldehyds zufolge kondensieren sich 2 Mol. Formaldehyd mit 1 Mol. *1,5-Diamidoanthrachinon.* Das Kondensationsprod. bildet metallglänzende Krystalle, unl. in W., Salzsäure, Ammoniak, Natronlauge, l. in A. mit roter, in Anilin mit gelbroter Farbe, in Nitrobenzol mit rotgelber. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist rein blau, während die Lsg. von 1,5-Diamidoanthrachinon in konz. Schwefelsäure gelb ist. *1,3-* und *1,8-Diamidoanthrachinon* verhalten sich wie das 1,5-Diamidoanthrachinon.

Kl. 12q. Nr. 122570 vom 11/9. 1900. [20/8. 1901].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von β-Naphtylaminderivaten.* Zur Umwandlung von Derivaten des *β-Oxy-* oder *β-Amidonaphtalins* in die entsprechenden am Stickstoff substituierten β-Naphtylaminderivate werden die genannten Oxy-, bezw. Amidoverbb. gleichzeitig oder nach einander mit Sulfiten und aromatischen Aminen behandelt. Das Verf. ist dem der Patentschrift 117471 (vergl. C. **1901**. I. 349) analog. Bei Anwendung von β-Naphtylaminderivaten empfiehlt sich die Benutzung von Bisulfit, während bei Anwendung von β-Naphtolderivaten es gleichgültig ist, ob man mit neutralem oder saurem Ammoniumsulfit oder mit saurem Natriumsulfit arbeitet. Als aromatische Amine sind verwendbar: Anilin u. dessen Homologe, p-Diamine, Amidophenole etc.

Nach der Patentschrift werden auf diese Weise dargestellt: *Phenyl-β-naphtylaminsulfosäure* aus 2,6-Naphtolsulfosäure oder 2,6-Naphtylaminsulfosäure, Bilsulfit u. Anilin. — *2-Phenylamido-5-naphtol-7-sulfosäure* aus 2,5-Dioxynaphtalin-7-sulfosäure, Ammonsulfit und Anilin. — *2-Phenylamido-8-naphtol-6-sulfosäure* (Patente 79014 u. 80417; Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. R. 363 und 579) aus 2,8-Amidonaphtol-6-sulfosäure, Bisulfit u. Anilin. — *2-o-Tolylamido-8-oxy-6-naphtalinsulfosäure* aus 2,8-Amidonaphtol-6-sulfosäure, Bisulfit u. o-Toluidin. — *2-o-Xylylamido-5-oxy-7-naphtalinsulfosäure* aus 2,5-Amidonaphtol-7-sulfosäure (2,5,7)Bisulfit und o-Xylidin; ferner das *Reaktionsprodukt aus 2,6-Naphtolsulfosäure, Bisulfit und p-Phenylendiaminchlorhydrat und das aus 2,8-Amidonaphtol-6-sulfosäure, Bisulfit und p-Amidophenolchlorhydrat.*

Kl. 12q. Nr. 123375 vom 27/5. 1900. [22/8. 1901].

Ernst Täuber und **Franz Walder**, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Nitroso-m-phenylendiamin und Nitroso-m-tolylendiamin.* Läfst man Natriumnitritlsg. plötzlich zu einer säurehaltigen, wss. Lsg. von *m-Phenylendiamin* oder *m-Toluylendiamin* zufliefsen, so verwandelt sich ein Teil des Diamins in seine bisher unbekannte Nitrosoverbindung, während der andere Teil in *Bismarckbraun* übergeht. Die Mengenverhältnisse von Diamin, S. u. Nitrit sind von grofsem Einflusse auf die Ausbeute an Nitrosoverb. Überschreitet die Säuremenge eine gewisse Grenze, so wird überhaupt keine Nitrosoverb. erhalten. Die für die B. der Nitrosoverbb. günstigsten Mengenverhältnisse sind dieselben, welche auch für die Darst. des Bis-

marckbrauns am vorteilhaftesten sind, d. h. man nimmt weniger als 2 Mol. salpetriger S. auf 1 Mol. Diamin bei Abwesenheit von Mineralsäure, oder bei Anwesenheit von weniger als $1^1/_2$ Mol. freier Mineralsäure. Während aber bei der Fabrikation des Bismarckbrauns die Nitritlsg. ganz allmählich zu der säurehaltigen Diaminlsg. zufließen gelassen wird, muß man, um Nitrosoverb. zu gewinnen, die Nitritlsg. so plötzlich wie möglich in die in kräftiger Bewegung befindliche säurehaltige Basenlsg. eintragen. Die entstandene Nitrosoverb. salzt sich viel schwerer aus als das Bismarckbraun und findet sich daher in den Mutterlaugen des letzteren. Die Isolierung der Nitrosoverb. geschieht am besten in der Weise, daß man die Mutterlaugen des Bismarckbrauns mit Ä. überschichtet, unter Schütteln Krystallsoda portionenweise zusetzt, bis ein kräftiger Überschuß an Soda vorhanden ist, und daß man dann die Mischung unter häufigem Umschütteln mehrere Stunden stehen läßt. Der Ä., in welchem die Nitrosoverb. völlig unl. ist, befördert ihre Abscheidung u. dient gleichzeitig zur Reinigung der Base, da er ihr noch beigemengte Farbstoffbase entzieht.

Das Nitroso-m-phenylendiamin bildet granatrote, glänzende Blättchen, die dem monoklinen System angehören. Es ist in Ä. und Bzl. völlig, in k. W. fast unl., in h. W. zll., in A. ll. Die Base schm. bei 210° u. bläht sich nach dem Schmelzen stark auf. Das salzsaure Salz bildet lange, rotbraune, ll. Nadeln. Das Nitroso-m-toluylendiamin ist seinem niederen Homologen in jeder Beziehung außerordentlich ähnlich. F. 195°. Die Toluylenverb. entsteht in wesentlich besserer Ausbeute als die Phenylenverb. Die Verbb. sollen zur Darstellung von Farbstoffen Anwendung finden.

Kl. 12q. Nr. 123813 vom 30/3. 1900. [22/8. 1901].

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Reduktion von Nitro- und Azokörpern unter Verwendung von Zinn.* Um das Zinn elektrolytisch aus den Reduktionslaugen mit Vorteil ausscheiden zu können, ist es nötig, daß dasselbe sich hauptsächlich als Zinnchlorür in denselben vorfindet. Um dies zu erreichen, wird die Reduktion mit der zur B. von Zinnchlorür berechneten Menge Zinn, wobei sich immer Zinn im Überschuß befinden soll, ausgeführt. Das Zinn kann nach beendeter Reduktion direkt aus der salzsauren Lsg. mit einer Stromdichte bis 1800 Ampère gefällt werden, ohne daß elektrolytische Wasserstoffentwickelung auftritt, so daß also keine Stromarbeit verloren geht. Das Zinn wird in schönen länglichen Krystallblättchen erhalten, in welcher Form es sich besonders gut zur Reduktion eignet und viel leichter l. ist als das gewöhnliche granulierte Zinn. Durch Sättigen mit gasförmiger Salzsäure in der Kälte wird das gebildete Reduktionsprod. leicht aus der entzinnten Lauge ausgefällt.

Kl. 12r. Nr. 122853 vom 5/8. 99. [16/8. 1901].

L. Wenghöfer, Berlin, *Verfahren zur trockenen Destillation des Holzes.* Um die mit der Außenbeheizung der Retorten bei der trockenen Dest. des Holzes verbundenen Übelstände (schlechte Wärmeleitung der an der Retorteninnenwandung zunächst liegenden Holz-, bezw. Kohleteile, infolge dessen Rotglühendwerden der Retortenwandung und Zers. der Destillationsprodd. an denselben) zu vermeiden, hat man bereits die Erhitzung durch Einleiten von überhitztem Wasserdampf in das Innere der Retorten versucht. Dabei trat aber Explosionsgefahr ein. Der Ersatz des Wasserdampfs durch indifferente Gase (Kohlenoxyd, Kohlensäure oder KW-stoffhaltige Gase) führte ebenfalls nicht zum Ziel, weil die Abscheidung der kondensierbaren Destillationsprodd. aus den sehr großen Mengen Gas schwierig ist, und der erwartete Effekt nicht eintrat. Um bei möglichst niedriger Temperatur die Zers. des Holzes durchzuführen, wird noch vorliegendes Verf. in die mit Holz beschickten Destillationsgefäße ein erhitzter Gasstrom, welchem vor dem Eintritt in die Retorte, KW-stoffe der Paraffinreihe gas-, dampf- oder tropfenförmig beigemischt worden sind, eingeführt. Es genügt hierbei schon eine Temperatur von etwa 250° u. selbst darunter.

was auf die hohe spezifische Wärme der benutzten KW-stoffe zurückgeführt wird. Als Gasstrom kann man einen Teil der bei der trockenen Dest. des Holzes selbst entstehenden, nicht kondensierbaren Gase benutzen, während der Überschufs verbrannt wird.

Kl. 53e. Nr. 122192 vom 23/12. 99. [17/8. 1901].

Mortensen & Galster, Nörresundby auf Jütland (Dänemark), *Selbstregelnder Erwärmungs- oder Pasteurisierungsapparat für Flüssigkeiten, insbesondere für Milch.* Ein in die zu pasteurisierende Fl. tauchendes Thermometer schliefst bei Erreichung des gewünschten höchsten Wärmegrades den Stromkreis eines Elektromagnets, dessen Anker mittels geeigneter Zwischenmechanismen gleichzeitig die Wärmezuführung vermindert u. den Flüssigkeitsablauf öffnet; dieser durch das Thermometer geschlossene Stromkreis wird dagegen wieder unterbrochen, sobald der Anker des Elektromagnets den das Flüssigkeitsablaufventil und das Heizmittelzulafsventil bewegenden Mechanismus ausgelöst hat.

Kl. 80b. Nr. 123295 vom 1/4. 1900. [21/8. 1901].

Henri Iscovesco, Paris, u. **Arthur Dworzak**, Riga, *Verfahren zur Herstellung von Metallcementen.* Aus Graphit und Schwefel und auch aus Zinkerz sind bereits Metallcemente hergestellt worden. Nach vorliegendem Verf. erhält man einen für viele Zwecke (z. B. an Stelle von Blei) brauchbaren Metallcement, indem man Erz, insbesondere Eisenerz und Graphit in gepulvertem Zustande mit einander vermischt und auf etwa 180° erhitzt, und dem Gemisch Schwefel in gepulvertem Zustande zusetzt und das Ganze in fl. Zustande gehörig durchmischt. Das Mischungsverhältnis beträgt in der Regel 2 Tle. Graphit, 38 Tle. Eisenerz und 40 Tle. Schwefel.

Schlufs der Redaktion: den 19. August 1901.

Jolles, Ersatz für die Kjeldahl-Bestimmung im Harn für klinische Zwecke 663. — W. A. Puckner, Die Extraktion von Morphin etc. 664. — E. Carlinfanti, Untersuchung von Chinindisulfat 664. — Charles B. Davis, Entfernung und quantitative Bestimmung von Wasser in Ölen, Fetten und Wachsen 665.

Technische Chemie. Oskar Markfeldt, Herstellung von Reservoirs für saure oder alkalische Flüssigkeiten 665. — Thonwarenwerk Bettenhausen in Cassel, Erwiderung auf den Artikel: „Neues aus der Steinzeugindustrie" von C. Schärtler 665. — M. Metzger, Verbessertes Verfahren zur Trennung der Öle von ihren flüchtigen Lösungsmitteln 665. — J. Lewkowitsch, Candlenußöl 665. — F. Kassler, Acidifikation der Fettsäuren 666. — C. Rumpf, Verfahren, um gewisse basische Farbstoffe wasser-, seifen- und säureechter zu machen 666. — Moriz Kitt, Ein Sikkatif für Ölfarben in Tuben 666. — Willenz, Ein Ersatz für Bleiweiß 667. — P. Huth, Eine Frage, Braunkohlenteerschweelerei betreffend 667. — W. Will, Unterss. über die Stabilität von Nitrocellulose 667.

Bibliographie 669. — **Patente** 670.

Namenregister.

Adler, O. 654.
Avery, S. 659.
Barnes, B. 629.
Batschinski, A. 610.
Beans, H. T. 659.
Bertini, C. 625.
Bertrand, G. 622. 650.
Bolling, R. 661.
Bose, A. 611.
Bourquelot, É. 643.
Bredig, G. 614.
Carles, P. 654.
Carlinfanti, E. 664.
Carrière, G. 647.
Chabrié, C. 617.
Christy, S. B. 613.
Cornelio, L. 626.
Cortese, G. 643.
Cushman, A. S. 609.
Davis, C. B. 665.
Decker, H. 640.
Delage, M. 628.
Dieckmann, W. 630.
Doebner, O. 626. 627.
Dubois, R. 659.
Dubourg, E. 648.
Dzierzgowski, S. 645.
Einhorn, A. 627.
Einhorn, M. 659.
Eitner, P. 662.
Erlwein, G. 652.
Escales, R. 627.
Friend, G. C. 616.
Gayon, U. 648.
Gärtner, S. 627.
Glass, G. 626.
Gomberg, M. 638.
Grignard, V. 622.
Groeneveld, A. 634.
Guerbet, M. 621.
Guichard, M. 620.
Guillet, L. 617.
Guyot, A. 637.
Haller, A. 637. 639.
Hardy, P. 645.
Hédon, E. 644.
Henneberg, W. 650.
Hérissey, H. 643.
Höber, R. 646.
Hunger, F. W. T. 648.
Huth, P. 667.
Jacquemin, G. 649.
Jahn, H. 615.
Jolles, A. 663.
Jüttner, F. 613. 614.
Kasatkin, N. 641.
Kassler, F. 666.
Keppeler, G. 662.
Kitt, M. 666.
Klug, F. 646.
Kochan, H. 611.
Kohlschütter, V. 656.
Koninck, L. L. de 661.
Krall, F. 653.
Kühl, H. 654.
Küttner, S. 650.
Kunz-Krause, H. 609.
Lepierre, C. 651.
Lesage, P. 651.
Levene, P. A. 644. 648.
Lewkowitsch, J. 665.
Lichtenfelt, H. 647.
Lunge, G. 658.
Lyon, A. C. 615.
Matignon, C. 618.
Maquenne, L. 622.
Markfeldt, O. 665.
Marpmann, G. 657.
Martinotti, C. 626.
Mehner, H. 636.
Metzger, M. 665
Möller, J. 640.
Moody, H. R. 610.
Morris, G. H. 648.
Noyes, W. A. 615. 621.
Oddo, G. 616.
Paul, T. 654.
Pellet, H. 662. 663.
Pelloux, A. 656.
Piccinini, A. 643.
Pollitz, G. 641.
Puckner, W. A. 664.
Rosati, A. 656.
Rosenberg, S. 647.
Rouchy, C. 653.
Rumpf, C. 666.
Sackur, O. 612.
Salaskin, S. 645.
Sarwey, O. 654.
Sazerac, R. 650.
Schmidt, O. 613.
Smith, E. F. 616.
Sterba, J. 618.
Strauß, H. 645.
Stull, W. N. 615.
Symanski 651.
Theulier, E. 637.
Thomas, P. 649.
Tucker, S. A. 610.
Ulrich, C. 650.
Umbgrove, H. 639.
Valentine, W. 629.
Volhard, J. 660.
Volney, C. W. 616.
Walker, P. H. 661.
Warfel, R. R. 621.
Weinhold, A. 609.
Went, F. A. F. C. 650.
Wheeler, H. L. 629.
White, A. H. 660.
Will, W. 667.
Willenz 667.
Young, S. W. 619.
Zambonini, F. 655.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 26. August 1901.

12o. H. 25806. **Jonon,** Verfahren zur Darstellung von Homologen des —; Zusatz z. Pat. 73089. Haarmann & Reimer, Holzminden. 28/1. 1901.

22b. F. 12816. **Akridinfarbstoffe,** Verfahren zur Darstellung von alkylierten —; Zus. z. Patent 79703. Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. M. 10/4. 1900.

22b. F. 13075. **Farbstoffe der Anthracenreihe,** Verfahren zur Darstellung grüner —; Zus. z. Pat. 107730. Farbenfabriken vorm Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 2/7. 1900.

22b. F. 13706. **Farbstoffe der Anthracenreihe,** Verfahren zur Darstellung grüner —; Zus. z. Pat. 107730. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 15/11. 1900.

22b. F. 13794. **Akridinfarbstoffe,** Verfahren zur Darstellung von alkylierten —; Zus. z. Patent 79703. Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. M. 10/4. 1900.

22d. B. 28880. **Baumwollfarbstoff,** Verfahren zur Darstellung eines schwarzen substantiven —; Zusatz z. Pat. 112298. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 21/3. 1901.

39b. C. 8789. **Kautschukartige Masse,** Verfahren zur Herstellung einer —. William James Cordner, London. 27/1. 1900.

29. August 1901.

12o. F. 13746. **Mesonitroanthracen,** Verfahren zur Darstellung von —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 26/1. 1901.

Klasse:

22 b. F. 14008. **Farbstoffe der Anthracenreihe,** Verfahren zur Darstellung grüner —; Zus. z. Pat. 84509. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 2/7. 1900.

Klasse:

22 d. C. 9086. **Schwefelhaltige Farbstoffe,** Verfahren zur Darstellung echter substantiver —; Zus. z. Pat. 120560. The Clayton Aniline Co. Limited, Clayton-Manchester. 24/5. 99.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

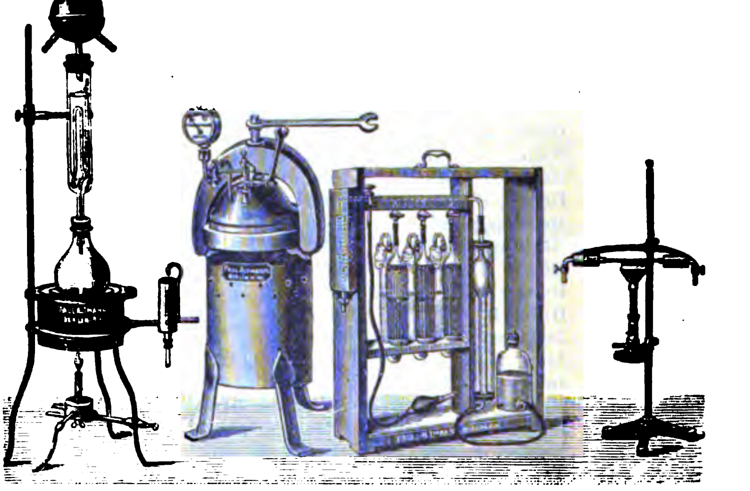
Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. Berlin NW., Luisen-Strasse 47.

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrirte Cataloge für Interessenten franco.

Patente Gegr. 1878
BERLIN N.W.
A. Kuhnt & R. Deissler
Gebrauchsmuster

Exportagent,

eingeführt, mit Ia. Referenzen, sucht für Hamburg Vertretung einer leistungsfähigen, eingeführten mit dem Export vertrauten Fabrik der chemischen Branche. Offerten erbeten sub H. C. 2894 an **Rudolf Mosse, Hamburg.**

R. FRIEDLAENDER & SOHN, BERLIN, NW., Carlstr. 11

Lager-Cataloge:

Chemie: No. 412, 413, 414.

No. 412. Chemie I. Reine Chemie. Geschichte. Alchemie. Zeitschriften. Vermischtes. Lehrbücher. Mineralogische Chemie. Physikal. Chemie.

No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie. Physiologische Chemie. Agricultur-Chemie. Pharmacie. Nahrungsmittel. Wasser. Luft.

No. 414. Chemie III. Chemische Technologie. Explosivstoffe. Oele. Farben. Glas. Papier. Metallurgie. Zucker. Gährungs-Chemie.

Auf Verlangen werden diese Cataloge gratis und franco gesandt.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: J. Loschinski, Berlin.

Nr. 11. 1901. Bd. II.
S. 673—716.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen chemischen Gesellschaft.
Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt
in Leipzig, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren:
Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Ing.-Chemiker P. Dauge in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Prof. Dr. E. Fromm in Freiburg i. B. — J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. Mach in Marburg. — Dr. F. Mühlert in Elberfeld. — Dr. Th. Posner in Greifswald. — Dr. B. Prager in Berlin. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Dr. O. Ruff in Berlin. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Prof. Dr. M. Siegfried in Leipzig. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

72. Jahrgang (5. Folge. 5. Jahrgang) 1901. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Apparate. Schaller, Ein Ofen zum Glühen der Niederschläge von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia in Porzellan-Goochtiegeln 673. — Max Kaehler und Martini, Über einige neue Laboratoriumsapparate 673.

Allgemeine und physikalische Chemie. G. Vaillant, Über die Farbe der Ionen 674. — Knut Angström, Abhängigkeit der Absorption der Gase, besonders der Kohlensäure von der Dichte 674. — Charles Nordmann, Fortpflanzung der Hertz'schen Wellen durch die leitenden Flüssigkeiten 674. — P. Schönherr, Zur Kenntnis der Polarisationskapazität des blanken Platins 674. — E. Warburg, Über die Polarisationskapazität des Platins 675. — W. Porter Beck, Drehung der Polarisationsebene durch Mischungen 675. — L. Holborn und E. Grüneisen, Ausdehnung von Porzellan und Glas in hoher Temperatur 675. — A. Ponsot, Dampftension der Lösungen etc. 676. — de Forcrand, Über den Wert der Molekulargewichte bei der Siedetemperatur 676. — Hugo Mosler, Der Temperaturkoëffizient der Susceptibilität einiger Salzlösungen der Eisengruppe etc. 677.

Anorganische Chemie. G. D. Liveing und James Dewar, Trennung der schwerflüchtigen Gase der atmosphärischen Luft und ihre Spektren 677. — A. Winkelmann, Über die Diffusion von Wasserstoff durch Palladium 678. — W. Oechsner de Coninck, Zur Kenntnis des Uranylsulfats 678. — Louis Lownds, Über das thermoelektrische und thermomagnetische Verhalten des krystallinischen Wismuts 678.

Organische Chemie. Richard Kissling, Vorkommen von Paraffinen im Tabakblatt 679. — Arthur Michael, Über die isomeren Isobutylenchlorhydrine etc. 679. — J. Kondakow, Ein bemerkenswerter Fall von Polymerisation des Diisopropenyls 680. — Walter Braeutigam, Verhalten der Kohlehydrate gegen Hypochlorite 680. — Paul Sabatier u. J. B. Senderens, Neue Darstellungsmethode des Anilins etc. 681. — Ercole Covelli, Allgemeine Reaktion der aromatischen Amine und Hydrazine mit Holz 681. — P. Cazeneuve, Über das Chlorhydrat des Phenylhydrazinharnstoffs 681; Über die sich vom Diphenylcarbazid ableitenden violetten chromhaltigen Farbstoffe 682. — Marcel Descudé, Einwirkung des Benzoylchlorids auf das Trioxymethylen etc. 682. — Leonhard Wacker, Über das α-Azoxynaphtalin 682. — Richard Willstätter, Synthesen in der Tropingruppe 683. 687; Synthese des Tropans etc. 689. — Theodor Panzer, Über ein gechlortes Caseïn etc. 690. — Emil Fischer,

Über die Hydrolyse des Caseïns durch Salzsäure 691. — Emil Fischer u. Aladar Skita, Über das Fibroin der Seide 694.

Physiologische Chemie. O. Hesse, Lobarsäure und Usnetinsäure 695. — Frederick B. Power, Chemie der Rinde von Robinia Pseudacacia 695. — J. Habermann, Zur Kenntnis des Cigarrenrauches 696. — Paul Theodor Müller, Über die Antihämolysine normaler Sera 697. — N. Alberto Barbieri, Versuch einer unmittelbaren Analyse des Nervengewebes 697. — G. Perrier, Analyse von Darmsteinen 697. — P. Hoffmann, Über den Eisengehalt des Hühnereies, sowie Versuche über Anreicherung des Eisens im Ei nach Fütterung mit Hämogallol und Ferrohämol 698. — Martin Jacoby, Über das erste Auftreten der Aldehydase beim Säugerembryonen 698. — Hensay, Über die Speichelverdauung der Kohlehydrate im Magen 698. — Otto Cohnheim, Versuche über Resorption, Verdauung und Stoffwechsel von Echinodermen 699. — Martin Jacoby, Über die Autolyse der Lunge 700.

Gärungschemie und Bakteriologie. A. Wróblewski, Über den Buchner'schen Hefepreßsaft 700. — C. Eijkman, Über Enzyme bei Bakterien und Schimmelpilzen 703. — Charles Clerfeyt, Versuche über die erbliche Anpassung von Hefen an konzentrierte Salzlösungen 704. — Arthur Ransome und Alexander G. R. Foulerton, Über den Einfluß des Ozons auf die Lebenskraft einiger pathogenen und anderen Bakterien 704.

Medizinische Chemie. H. Buchner u. L. Geret, Über ein krystallinisches Immunisierungsprodukt 704. — de la Camp, Chinasäure und Gicht 705. — G. Patein u. Poyou, Analyse der Flüssigkeit aus einer Nierengeschwulst 705. — W. F. Loebisch, Einfluß des Urotropins auf die Darmfäulnis 705.

Analytische Chemie. Praum, Einfacher Apparat zur Entnahme von Wasserproben aus größeren Tiefen 706. — H. Wislicenus, Verfahren und Apparat zur exakten Veraschung 706. — Schmitz, Zur Kohlenstoffbestimmung in Stahl und Eisen 707. — L. W. Winkler, Über die Bestimmung der Schwefelsäure in natürlichen Wässern 707. — Leonor Michaelis, Das Methylenblau etc. 708. — Lyman F. Kebler, Eine rasche Methode zur Wertbestimmung von Chromsäure etc. 708. — P. Cazeneuve, Verwendung des Diphenylcarbazids zum Nachweis der Chromsäure in der mit Chromgelb gefärbten Baumwolle 709. — Ernest A. Smith, Unters. zusammengesetzter Goldmineralien 709. — A. Cipollina, Einfluß einiger Substanzen auf die Trommer'sche Probe 709. — Alb. Kowarski, Nachweis von pflanzlichem Eiweiß auf biologischem Wege 710. — Jules Wolff, Löslichkeit einiger Metalloxyde in Natrium-, bezw. Ammoniumsalicylat, sowie über die Darstellung des Natriumkupfersalicylats 710. — Ernst Victor, Bestimmung von Cyaniden und Cyanaten neben einander 710. — Wilhelm Vaubel, Über die Bromierungs- und Jodierungszahlen der Eiweißkörper 711. — G. Loges und K. Mühle, Bestimmung der Acidität in Futtermittelfetten 711. — H. Ecalle, Bestimmung des Akonitins in Akonitpräparaten 712. — Samuel Rideal, Die Lüftungsprobe für Kloakenabwässer 712.

Technische Chemie. Karl Zulkowski, Zur Erhärtungstheorie der hydraulischen Bindemittel 712. — G. Possetto, Über eine Art Pflanzenbutter, ein Surrogat von Kakaobutter 713. — Giuseppe Fascetti, Unterss. etc. über Caseïn zu technischen Zwecken 713. — H. Will, Die Farbe des Bieres und der Hefe 714. — F. A. Bühler, Neuerungen und Vorschläge auf dem Gebiete der Holzdestillation 714. — Clifford Richardson und E. C. Wallace, Texaspetroleum vom Beaumontfelde 714.

Patente 715.

Namenregister.

Angström, K. 674.
Barbieri, N. A. 697.
Beck, W. P. 675.
Braeutigam, W. 680.
Buchner, H. 704.
Bühler, F. A. 714.
Camp, de la 705.
Cazeneuve, P. 681. 682. 709.
Cipollina, A. 709.
Clerfeyt, C. 704.
Cohnheim, O. 699.
Coninck, W. O. de 678.
Covelli, E. 681.
Descudé, M. 682.
Dewar, J. 677.
Ecalle, H. 712.
Eijkman, C. 703.
Fascetti, G. 713.
Fischer, E. 691. 694.
Forcrand, de 676.
Foulerton, A. G. R. 704.
Geret, L. 704.
Grüneisen, E. 675.
Habermann, J. 696.
Hensay 698.
Hesse, O. 695.
Hoffmann, P. 698.
Holborn, L. 675.
Jacoby, M. 698. 700.
Kaehler, M. 673.
Kebler, L. F. 708.
Kissling, R. 679.
Kondakow, J. 680.
Kowarski, A. 710.
Leighton, V. L. 679.
Liveing, G. D. 677.
Loebisch, W. F. 705.
Loges, G. 711.
Lownds, L. 678.
Mayerhoffer, E. 705.
Martini 673.
Michael, A. 679.
Michaelis, L. 708.
Mosler, H. 677.
Mühle, K. 711.
Müller, P. T. 697.
Nordmann, C. 674.
Panzer, T. 690.
Patein, G. 705.
Perrier, G. 697.
Ponsot, A. 676.
Possetto, G. 713.
Power, F. B. 695.
Poyou 705.
Praum 706.
Ransome, A. 704.
Richardson, C. 714.
Rideal, S. 712.
Sabatier, P. 681.
Schaller 673.
Schmitz 707.
Schönherr, P. 674.
Senderens, J. B. 681.
Skita, A. 694.
Smith, E. A. 709.
Vaillant, G. 674.
Vaubel, W. 711.
Victor, E. 710.
Wacker, L. 682.
Wallace, E. C. 714.
Warburg, E. 675.
Will, H. 714.
Willstätter, R. 683. 687. 689.
Wilson, F. D. 679. 680.
Winkelmann, A. 678.
Winkler, L. W. 707.
Wislicenus, H. 706.
Wolff, J. 710.
Wróblewski, A. 700.
Zulkowski, K. 712.

Chemisches Central-Blatt.

1901 Band II. Nr. 11. 11. September.

Apparate.

Schaller, *Ein Ofen zum Glühen der Niederschläge von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia in Porzellan-Goochtiegeln.* Die Haltbarkeit von Porzellan-Goochtiegeln wird durch Verwendung geeigneter Öfen, in denen sie allmählich erhitzt werden u. vor allem langsam erkalten, so erhöht, daſs ein Fehlschlagen einer Analyse durch Bruch kaum mehr zu befürchten ist. Der nach Vf.'s Angabe von den Vereinigten Chamottefabriken in Markt-Redwitz (Bayern) hergestellte Ofen (Fig. 38) ist dem HEMPEL'schen nachgebildet und zur Aufnahme von vier Tiegeln bestimmt. (Z. f. angew. Ch. **14**. 800—1. 6/8. Versuchs- u. Kontrollstation d. Landw. Kammer f. d. H. Oldenburg.) WOY.

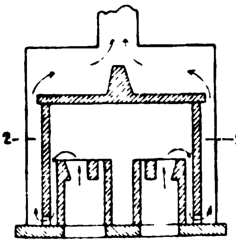


Fig. 38.

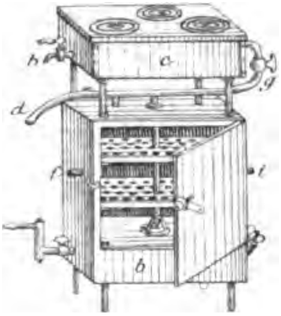


Fig. 39.

Max Kaehler u. Martini, *Über einige neue Laboratoriumsapparate. Trockenschrank* mit Wasserheizung, kombiniert mit Wasserbad und Destillationsapparat nach KAEHLER. Konstruktion ist aus Fig. 39 ersichtlich. Die Tuben *f* u. *t* dienen zum Einsetzen von Winkelthermometern. Der Wasserbehälter *b* ist mit einer Einrichtung für konstantes Niveau versehen. — *Reagierglasgestelle* nach Dr. WALTER SCHACHT. Die zur Aufnahme der Reagiergläser bestimmten Öffnungen sind in einer runden Platte angeordnet, deren Quadranten voneinander durch verschiedene Färbung des Holzes unterscheidbar gemacht sind. Da auſserdem die Öffnungen in verschiedenen Kreisen belegen sind, so wird der Überblick über die Gläser, die man bei Parallelversuchen nach ihrer Zusammengehörigkeit verteilt, erleichtert und Verwechselungen vorgebeugt. (Z. f. angew. Ch. **14**. 804—5. 6/8. Berlin.) WOY.

Max Kaehler u. Martini, *Über einige neue Laboratoriumsapparate. Heizkörbchen für Reagensgläser nach C. Liebermann.* Ein abgestumpfter Kegel aus Eisenblech, dessen unterer, schmaler Teil durch ein Drahtnetz abgeschlossen ist, ermöglicht durch die günstige Wärmeverteilung, eine Anzahl von Reagensgläsern gleichzeitig ohne Aufsicht zu erhitzen. — *Elektrischer Heizapparat für gefahrlose Destillation*

von Äther. Ä. läfst sich nach E. THILO ohne Gefahr abdestillieren, indem man durch eine im Boden eines irdenen Gefäfses befestigte elektrische Glühlampe letzteres erhitzt. Der den Ä. enthaltende Kolben ruht auf einem Ring, der im Inneren des irdenen Gefäfses angebracht ist. — Beide App. werden von MAX KÄHLER & MARTINI, Berlin W., hergestellt. (Chem.-Ztg. **25**. 685. 14/8.) HESSE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

G. Vaillant, *Über die Farbe der Ionen.* Die Ionentheorie, auf die Farbe der Lsgg. angewendet, führt zu folgenden drei Sätzen. — 1. In den völlig dissociierten Lsgg., welche nur ein gefärbtes Ion enthalten, ist die Farbe unabhängig von der Natur des anderen Ions. — 2. Wenn im Gegenteil die Ionisierung eine unvollständige ist, so schwankt die Färbung mit der Konzentration und der Natur des nicht gefärbten Ions. — 3. Die Färbung einer Lsg. von irgend welcher Konzentration mufs für gewöhnlich mit ihrem Dissociationsgrad durch eine Formel mit nur zwei Gröfsen in Verbindung stehen, von denen die eine das vollständige Mol., die andere das dissociierte Mol. charakterisiert. Vf. hat diese Sätze experimentell zu beweisen versucht, indem er Kalium-, Barium- und Zinkpermanganat im GOUY'schen Spektrophotometer untersuchte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 366—68. [12/8.*].) DÜSTERB.

Knut Angström, *Über die Abhängigkeit der Absorption der Gase, besonders der Kohlensäure von der Dichte.* Die Verss. über die Absorption der Strahlung durch Kohlendioxyd haben ergeben, dafs dieselbe bei den verwendeten Schichtdicken mit der Vermehrung der Gasdichte nicht dieser proportional, sondern veränderlich, und zwar schon bei einer Druckänderung im Verhältnis 1 : 5 ziemlich erheblich ist. Jedenfalls wird dieselbe durch eine Verbreiterung der Absorptionsstreifen bewirkt. Der Verfasser polemisiert gegen Angaben von ARRHENIUS (Ann. d. Physik **4**. 690) die denselben Gegenstand betreffen, und hält seine früheren, damit in Widerspruch stehenden Schlüsse über die Absorption der Strahlung durch die Kohlensäure der Atmosphäre aufrecht. (Ann. d. Physik [4] **6**. 163—73. 16/8. Upsala. Physik. Institut.) BÖTTGER.

Charles Nordmann, *Über die Fortpflanzung der Hertz'schen Wellen durch die leitenden Flüssigkeiten.* Im Jahre 1893 hat BJERKNES gezeigt, dafs die HERTZ'schen Wellen nur eine äufserst dünne Schicht ($^1/_{100}$ mm) der Oberfläche eines Metalles zu durchdringen vermögen. Vf. hat untersucht, wie sich in dieser Beziehung die Elektrolyte den HERTZ'schen Wellen gegenüber verhalten, und die Höhe der Flüssigkeitsschicht gemessen, welche für diese Wellen die äufserste Grenze E der Durchlässigkeit vorstellen. Untersucht wurden: 1. verd. H_2SO_4 (369 g pro Liter), — 2. gesättigte NaCl-Lsg., — 3. normale KCl-Lsg. (74,55 g pro Liter), — 4. $MgSO_4$-Lsg. (424 g pro Liter). Die Resultate sind in nachstehender Tabelle enthalten. $\frac{I}{R}$ giebt die spez. Leitfähigkeit der Fl. an (Hg = 10690):

	E	$\frac{I}{R}$		E	$\frac{I}{R}$
H_2SO_4	5 mm	0,73	KCl	32 mm	0,098
NaCl	18 mm	0,21	$MgSO_4$	41 mm	0,049.

Die Durchlässigkeit für diese Wellen steigt mit den Widerständen, jedoch weniger schnell wie diese. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 339—41. [5/8.*].) DÜSTERB.

P. Schönherr, *Zur Kenntnis der Polarisationskapazität des blanken Platins.*

Die Unters. erstreckt sich auf möglichst gasfrei gemachte Zellen nach der von M. Wien benutzten Methode. Über den Einfluſs der Zeit auf die Kapazität beim Stehen des mit 0,1 n. H_2SO_4 beschickten Apparates ergab sich, daſs die Kapazität ziemlich stark abnimmt, dies rührt wahrscheinlich von dem Verschwinden der Gasschicht zwischen dem Platin und dem Elektrolyt durch Diffusion im Elektrolyt, resp. im Platin her. Die Verminderung tritt z. B. auch nach Erhitzen des Elektrolyts ein, dagegen wird durch elektrolytisch entwickelten Wasserstoff, resp. Sauerstoff der frühere Wert erreicht. Während die Kapazität blanker Platinelektroden von der Schwingungsdauer unabhängig ist, ist dies für polarisierte Elektroden nicht der Fall: die Kapazität nimmt mit wachsender Schwingungsdauer ab, wie bei platiniertem Platin. (Ann. d. Physik [4] **6**. 116—24. 16/8. [6.] Berlin. Physik. Inst.) Böttger.

E. Warburg, *Über die Polarisationskapazität des Platins.* Die Proportionalität zwischen Stromstärke u. Polarisation ist bisher nur an den beiden Grenzfällen, daſs die Prodd. der Elektrolyse von den Elektroden durch Diffusion fortgeführt werden, resp. daſs die Wirkung des Wechselstromes in einer periodischen Veränderung der Salzkonzentration an der Elektrode besteht, behandelt worden. Der Vf. entwickelt eine Formel für den Fall, daſs beide Vorgänge stattfinden, und zwar für die Polarisation des Platins in verd. H_2SO_4. Im Anschluſs an diese diskutiert der Vf. die Beobachtungen von Griffith's (Ann. d. Physik **45**. 509) und Schönherr (s. vorhergeh. Ref.). Die groſse Kapazität des Platinmohrs ist nach dem Vf. nicht eine Folge der groſsen Oberfläche, sondern einer raschen Beförderung des Wasserstoffs von den Stellen der Abscheidung in das Innere der Elektrode. (Ann. d. Physik [4] **6**. 125—35. 16/8. Berlin. Physik. Inst.) Böttger.

W. Porter Beck, *Drehung der Polarisationsebene durch Mischungen.* Vf. hat mit Hilfe eines Laurent'schen Polaristrobometers die einerseits durch Gemische (Rohrzuckerlsg., Traubenzuckerlsg., Orangenöl, Terpentinöl, Muskatöl, Pfefferminzöl), andererseits durch deren Einzelbestandteile hervorgerufenen Ablenkungen der Polarisationsebene bestimmt. Zunächst erbrachte er experimentell den Beweis für die Abhängigkeit der Gröſse der Drehung von der Länge der Röhre, indem er 16 Röhren von verschiedener Länge mit Glucoselsg. füllte und die Gröſse der Drehung einer jeden Glucoseschicht ermittelte. Die aus den Rohrlängen u. Drehungen konstruierte Kurve war nahezu eine gerade Linie. Sodann konstruierte Vf. aus zwei gleich langen Röhren eine Doppelröhre, indem er die Enden der beiden Röhren gegen einander auf die beiden Seiten einer Glasplatte aufkittete; beide Teile der Doppelröhre wurden mit verschiedenen Fll. gefüllt und die Gesamtdrehung derselben beobachtet. Es ergab sich, daſs die in mit ihren Enden aneinander gelegten Röhren befindlichen verschiedenen Substanzen eine Gesamtdrehung zeigen, welche gleich der Summe der von den einzelnen Substanzen bewirkten Drehungen ist, und daſs bei physikalischen Mischungen jede einzelne Substanz ihr optisches Drehungsvermögen unabhängig von der anderen behält. Es müſste also die Zus. eines Gemisches ermittelt werden können, wenn die Menge der einen u. das Drehungsvermögen einer jeden Substanz bekannt wäre. (Amer. J. Pharm. **73**. 367—73. August. Univ. v. Maine.) Düsterb.

L. Holborn u. **E. Grüneisen**, *Über die Ausdehnung von Porzellan und Glas in hoher Temperatur.* Die benutzte Methode war die schon früher (Ann. d. Physik **2**. 506) beschriebene; bei diesen Objekten wurde durch ein drittes Heizrohr für möglichst vollständigen Temperaturausgleich gesorgt. Die Ausdehnung λ für die Längeneinheit an Berliner Porzellan beträgt bei dem Bereich zwischen 0 bis 625° bei einem Stabe mit kreisförmigem Querschnitt (6,5 mm Durchmesser) $\lambda = \{3027\,t + 1{,}177\,t^2\}\,10^{-9}$, bei einem Stabe mit rechteckigem Querschnitt (5,5 × 6,5 mm) $\lambda' = \{3188\,t + 0{,}936\,t^2\}\cdot 10^{-9}$. In der Nähe von 700° wird die Zunahme der Aus-

dehnung kleiner und wächst über 800 schneller als vorher. Die dauernden Änderungen, die ein Stab erleidet, sind sehr verschieden. Bei raschem Abkühlen nach Erhitzen auf 1000°, resp. 750° tritt eine Verlängerung, resp. Verkürzung ein. Diese Änderungen verschwinden bei öfter wiederholtem Erhitzen, wie auch Erhitzen auf 500° anscheinend keine Wirkung hat. Die Messungen wurden bei aufsteigender Temperatur gemacht. Mit Benutzung des hier bestimmten Wertes der Ausdehnung berechnet sich der von CHAPPUIS und HARKER (Phil. Trans. **194**. A. 37) angegebene Kp. des Schwefels um 0,5° tiefer. Zwei Proben Jenaer Borosilikatglas 59III aus zwei Schmelzen ergaben im gekühlten Zustande $\lambda = \{5814\,t + 0{,}804\,t^2\}\cdot 10^{-9}$ für eine Thermometerkapillare (5,2 mm äußerer Durchmesser) u. $\lambda = \{5852\,t + 0{,}959\,t^2\}\cdot 10^{-9}$ für einen massiven Stab (5,7 mm Durchmesser). Die Beobachtungen erstrecken sich bis 500°. (Ann. d. Physik [4] **6**. 136—45. 16/8. Reichsanstalt.) BÖTTGER.

A. Ponsot, *Dampftension der Lösungen. Hypothese von Arrhenius.* Vf. leitet aus seinen thermodynamischen Betrachtungen folgende Sätze ab. Wenn sich in einem Lösungsmittel, welches an der chemischen Rk. nicht teilnimmt, in der Verb. BC die Substitution des einen Körpers B durch den Körper A unter Wärmeentw. vollzieht, so ist die Dampftensien des Lösungsmittels gröfser, wenn es eine gegebene Menge von AC enthält, als wenn es eine äquivalente Menge von BC enthält. Wenn man das Gesetz der Moduln bei den Salzlsgg. annehmen will, so kann man es durch folgenden Satz vervollständigen. Ein Radikal, welches ein anderes unter Wärmeentw. ersetzt, hat Moduln, welche kryoskopisch, osmotisch und tonometrisch kleiner sind, als die des anderen Radikals. In der Hypothese von ARRHENIUS sind die Moduln der Radikale unabhängig von deren Natur. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 341—44. [5/8.*].) DÜSTERBEHN.

de Forcrand, *Über den Wert der Molekulargewichte bei der Siedetemperatur.* Das vom Vf. kürzlich (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 879; C. **1901**. I. 1032) ausgesprochene, allgemeine Gesetz, nach dem bei allen physikalischen oder chemischen Erscheinungen die Verfestigungswärme irgend eines Gasmoleküls seiner absoluten Siedetemperatur unter n. Druck proportional ist, läfst sich mit einer möglichen Abweichung von $^1/_{15}$ nach oben und unten durch die Formel:

$$\frac{L + S}{T} = 30$$

ausdrücken. L und S geben (in kleinen Calorien) die molekulare Verflüssigungs- u. Verfestigungswärme eines einfachen oder zusammengesetzten Gases an. In Wirklichkeit liefert das Experiment nur die Werte für eine Gewichtseinheit. Sind l u. s die Werte für 1 g Substanz, so erhält man:

$$\frac{(l + s)M}{T} = 30,$$

in dem M das unbekannte Molekulargewicht bezeichnet. Man besitzt hier also ein Mittel, das Molekulargewicht bei der Temparatur T zu berechnen.

Angewendet wurde diese Berechnung vom Vf. bei Br, CH_3COOH, J, Hg, S, HNO_3, N_2O_5. Erhalten wurden folgende Werte: für Br 166, für CH_3COOH 97,02, für J 381,04, für Hg 237, für S 266,1, für HNO_3 86,44, für N_2O_5 79,75. Während in allen übrigen Fällen die erhaltenen Werte in Übereinstimmung mit den bereits in der Litteratur vorhandenen Angaben stehen, berechnen sich beim N_2O_5 nur $^3/_4$ des Molekulargewichts 108. Da nach BERTHELOT eine Spaltung des N_2O_5 in $2\,NO_2 + O$ während der Verflüchtigung nicht angenommen werden kann, so mufs der Wert S zu grofs sein. Thatsächlich ist er hier fast doppelt so grofs wie L, während er in allen übrigen Fällen kleiner wie L ist. Die Verfestigung des flüssigen

N_2O_5 mufs daher von einer sehr exothermen, anormalen Erscheinung, ohne Zweifel einer Polymerisation, begleitet sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 368—71. [12/8.*].) DÜSTERBEHN.

Hugo Mosler, *Der Temperaturkoëffizient der Susceptibilität einiger Salzlösungen der Eisengruppe mit besonderer Berücksichtigung des Eisenchlorids.* Zur Behebung der für diese Konstante bestehenden gegensätzlichen Angaben von PLESSNER einerseits, JÄGER u. MEYER andererseits hat der Vf. Messungen an Lsgg. von *Ferrichlorid, Nickelsulfat, Mangansulfat, Kobaltnitrat* und *Ferrinitrat* nach einer Methode ausgeführt, bei welcher Konvektionsströme beim Erwärmen ausgeschlossen u. durch bifilare Aufhängung des Gefäfses die aus der elastischen Nachwirkung erwachsenden Fehler möglichst eingeschränkt waren. Die Messungen wurden der Reihe nach bei 0°, 26,6°, 40°, 13,3° u. 0° ausgeführt. Die Ergebnisse des Vf. stimmen mit denen von JÄGER u. MEYER überein, womit gezeigt wird, dafs mit der WIEDEMANN'schen Methode, wenn auch auf weniger bequeme Weise, ebenso genaue Resultate erzielt werden können wie nach der QUINCKE'schen Methode. Der Temperaturkoeffizient des Ferrichlorids zeigt bei 33,1 °/₀ ein Maximum, für welches nach Analogien in Bezug auf die relative Magnetisierbarkeit, das elektrische Leitvermögen und die Gefrierpunktserniedrigung gesucht wurde. Die Beobachtungen ergeben keinen ähnlichen Verlauf dieser Eigenschaften. Die spezifische Leitfähigkeit zeigt allerdings ein Maximum, aber bei anderen Konzentrationen. Schliefslich diskutiert der Vf. den Verlauf der die Abhängigkeit der Susceptibilität von der Konzentration zum Ausdruck bringenden Kurven, damit aus diesen die Anomalie des Temperaturkoeffizienten folge. (Ann. d. Physik [4] **6**. 84—95. 16/8. Leipzig. Physik. Inst. d. Univ.) BÖTTGER.

Anorganische Chemie.

G. D. Liveing und **James Dewar**, *Trennung der schwerflüchtigen Gase der atmosphärischen Luft und ihre Spektren.* Das Prinzip der Anordnung war das, dafs der das Gasgemisch enthaltende Behälter beständig mit flüssiger Luft gekühlt und durch geeignete Vorrichtungen mit einem Gefäfs in Verb. gebracht werden konnte, welches auf tieferer Temperatur gehalten wurde. Von diesem aus wurde die evakuierte Funkenröhre mit dem Destillat beschickt, indem der von demselben entsandte Dampf durch fl. Wasserstoff geleitet wurde. Die Reihenfolge des Überganges der Gase ist *Argon, Krypton* und zuletzt *Xenon*, welches erst überging, nachdem die Temperatur des Behälters etwas erhöht worden war. Für den Erfolg der Trennung ist die Erniedrigung der Temperatur von sehr grofsem Einflufs. Die Beziehung zwischen dem Druck eines flüchtigen Stoffs über der fl. Phase und der Temperatur wird durch den Ausdruck: $\log. p = A - \frac{B}{T}$ dargestellt, wo A und B spezifische Konstanten sind. Für die Drucke p und p_1 zweier Gase gilt $\log p/p_1 = A - A_1 + (B_1 - B)/T$. Da für Argon, Krypton und Xenon die resp. Werte der Konstanten $A = 6{,}782$, 6,972 und 6,963, die von $B = 339$, 496,3 u. 669,2 sind, ergiebt sich, dafs für das Druckverhältnis das zweite Glied von wesentlichem Einflufs ist, und dafs dasselbe mit Verminderung der Temperatur stark zunimmt. — Ein bemerkenswerter Unterschied ergab sich für Xenon u. Krypton bei kontinuierlicher, resp. oscillatorischer Entladung. Beim Xenon gehen die beiden hellen, grünen Linien, welche den Strahlen mit den Wellenlängen λ 4917 und 4924 entsprechen, in eine grüne Linie über. Das Xenonspektrum besteht aufserdem aus vier orangenen und einigen blauen Linien. Mit den Angaben von ERDMANN besteht keine nahe Übereinstimmung. Die nahe Übereinstimmung einiger Linien mit den Linien des zweiten Wasserstoffspektrums hängt aber jedenfalls nicht mit einem Gehalt an H zusammen; vielmehr sind die Linien

wohl dem Xenon eigentümlich. Das Kryptonspektrum stimmt mit den von RUNGE gemessenen Linien besser überein, welche zwar weniger zahlreich, aber jedenfalls exakter bestimmt sind, da RUNGE mit einem Gitter, die Vff. mit einem Prisma arbeiteten. Die Vff. vermuten, daſs die von RUNGE angegebenen Linien mit den Wellenlängen 5419,38, 5292,37 und 4844,58 von einem Gehalt an Xenon herrühren, da sie die stärksten Linien des Xenonspektrums sind u. in einigen Kryptonröhren nicht auftreten. (Proc. Royal Soc. London **68**. 389—98. 30/7. [20/6.].) BÖTTGER.

A. Winkelmann, *Über die Diffusion von Wasserstoff durch Palladium.* Die Verss. wurden in der Weise ausgeführt, daſs eine einseitig geschlossene Röhre aus Palladium, die zum Schutz gegen den Einfluſs der Verbrennungsgase mit einer Messingröhre umgeben war, durch einen Bunsenbrenner erhitzt, während gleichzeitig, nach einiger Zeit, die Menge des diffundierten H aus der Höhe des Quecksilberniveaus in einer senkrechten mit der Palladiumröhre in Verbindung stehenden Röhre bestimmt wurde. Über die Ergebnisse der Verss. erwähnt der Vf., daſs die durch glühendes Palladium diffundierende Menge H nicht dem jeweiligen Drucke des H proportional ist. Die Gasmenge wird mit abnehmendem Drucke gröſser als dieser Annahme entspricht. Setzt man voraus, daſs eine Dissociation des H eintritt, und daſs die diffundierende Gasmenge dem Drucke der dissociierten Moleküle proportional ist, so werden die Verss. genügend dargestellt. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, daſs durch glühendes Palladium bei den hier in Betracht gezogenen Temperaturen nur die Atome, nicht aber die Moleküle des H hindurchtreten. Die äuſseren Werte der unter der ersten Annahme berechneten Konstanten liegen etwa um 9°/₀ aus einander. Die unter der Annahme der Diffusion der Atome berechneten Zeiten weichen von den beobachteten im höchsten Falle um denselben Betrag, meistens um mehrere Prozente nach beiden Seiten ab. (Ann. der Physik [4] **6**. 104—15. 16/8. [Juni] Jena.) BÖTTGER.

W. Oechsner de Coninck, *Beitrag zur Kenntnis des Uranylsulfats.* In Ergänzung seiner früheren Mitteilungen über das Uranylsulfat, $(UO)_2SO_4 + 3H_2O$ (Bull. Acad. roy. Belgique **1901**. 222; C. **1901**. I. 1354), berichtet Vf. über die DD. der Lsgg. des Salzes in reinem W. und verd. Schwefelsäure (D. 1,168). Darnach beträgt z. B. $D^{14,6}$. einer 2°/₀igen Lsg. 1,0113, $D^{10,2}$. einer 4°/₀igen Lsg. 1,0229, D^{10}. einer 6°/₀igen Lsg. 1,0338, $D^{10,8}$. einer 10°/₀igen Lsg. 1,0557 u. $D^{11,6}$. einer 12°/₀igen Lsg. 1,0669. — Die DD. der 1—5°/₀igen Lsg. von Uranylsulfat in verd. H_2SO_4 schwanken, auf W. bezogen, zwischen 1,1738—1,1918 und, auf Schwefelsäure bezogen, zwischen 1,0050 bis 1,0204. — Das Salz ist bei gewöhnlicher Temperatur (15°) in 5 Tln. W. l. Die Lösungswärme betrug bei 17,5° 5,5 cal. Die 8°/₀ige wss. Lsg. besaſs einen Brechungsindex n = 1,565, die 10°/₀ige Lsg. von 1,571. (Bull. Acad. roy. Belgique; Bull. de la Classe des Sciences **1901**. Nr. 6. 349—51. Chem. Inst. Montpellier.) PROSK.

Louis Lownds, *Über das thermoelektrische und thermomagnetische Verhalten des krystallinischen Wismuts.* Die Beobachtungen über das thermomagnetische Verhalten bezogen sich auf den Longitudinal- und Transversaleffekt in einem zwischen 53,3 und —94° liegenden Temperaturgebiet u. für Feldstärken zwischen 1225—6100 C. G. S. Die Ergebnisse, den Longitudinaleffekt betreffend, sind für krystallinisches Wismut nicht wesentlich verschieden von denen für elektrolytisches Wismut. Die negativen Werte werden schon bei höheren Temperaturen erhalten. Für den Fall, daſs der Wärmestrom u. die Kraftlinien senkrecht zur krystallographischen Hauptaxe stehen, werden positive Werte des Longitudinaleffektes nur bei den höchsten Temperaturen und sehr kleinen Feldstärken erhalten. Ferner hat der Vf. Verss. über die Fälle, daſs die krystallographische Hauptaxe senkrecht zu den Kraftlinien u. parallel zum Wärmestrom, resp. umgekehrt ist, angestellt. Der Transversaleffekt

ist kleiner, wenn der Wärmestrom der Hauptaxe parallel läuft, als wenn er senkrecht zu ihr ist. Bei krystallinischem Wismut nimmt entgegen den Beobachtungen von YAMAGUCHI an elektrolytischem Wismut bei großen Feldstärken und bei sehr tiefen Temperaturen der Effekt mit sinkender Temperatur ab.

Die thermoelektrische Kraft wurde in einem Temperaturbereich von 0 bis —170° gemessen, und zwar senkrecht und parallel zur krystallographischen Hauptaxe. Zwischen 0 und —80° lassen sich die Ergebnisse durch eine Formel zweiten Grades darstellen. Zwischen +10 und +100° fand der Vf. das Verhältnis der thermoelektrischen Kraft parallel u. senkrecht zur Hauptaxe 1,91. Die Versuchsanordnung war ohne Lötungen getroffen. (Ann. der Physik [4] **6**. 146—62. 16/8. Berlin. Physik. Institut.) BÖTTGER.

Organische Chemie.

Richard Kissling, *Über das Vorkommen von Paraffinen im Tabakblatt.* Vf. legt dar, daſs die von ihm aus Kentuckytabak und aus Tabakrauch isolierte wachsartige Substanz (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 2432) nicht, wie THORPE u. HOLMES (S. 395. 576) glauben, aus Paraffinen, sondern aus hochmolekularen Estern der AA. und SS. der Paraffinreihe besteht. (Chem.-Ztg. **25**. 684. 14/8.) HESSE.

Arthur Michael, *Über die isomeren Isobutylenchlorhydrine und die Zersetzung der gemischten Äther durch Halogenwasserstoffsäuren.* Vf. hat mit V. L. LEIGHTON (J. pr. Chem. [2] **60**. 454; C. **1900**. I. 248) nachgewiesen, daſs bei der Addition von unterchloriger S. an *Propylen* fast nur die Verb. $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl$ entsteht, und den Satz ausgesprochen, daſs bei der *Addition* von *unterchloriger S.* an *Alkylene* das Hydroxyl an das wasserstoffärmste C-Atom tritt. Dem widersprach die Angabe von BUTLEROW (LIEBIG's Ann. **144**. 125) und HENRY (Bull. Soc. Chim. Paris **26**. 24), daſs aus Isobutylen und HOCl die Verb. $(CH_3)_2\cdot CCl\cdot CH_2\cdot OH$ erhalten wurde. Auf die Mitteilung von K. KRASSUSKI (C. **1901**. I. 995) hin publiziert Vf. seine schon früher angekündigten Verss. über diesen Gegenstand.

Mit **V. L. Leighton.** *Isobutylen* addiert in der Kälte schnell HOCl (2—3°/₀ige Lsg.) zu einem *Chlorhydrin* C_4H_9OCl, D^{20}. 1,0663, Kp. 128—129°. Es hat die Formel $(CH_3)_2\cdot C(OH)\cdot CH_2Cl$, da es mit P_2O_5 ein Gemisch der beiden *Chlorisobutylene* $H_2C:C(CH_3)\cdot CH_2Cl$ und $(H_3C)_2C:CHCl$ liefert, die beide nur aus jenem Chlorhydrin entstehen können. Entgegen den Angaben von KRASSUSKI fanden Vff., daſs das Dimethylchloräthylen in dem Gemisch die Hauptmenge (etwa 75°/₀) ausmacht, da durch alkoh. Kali bei 100° nur etwa 25°/₀ der Chlorisobutylene zers. werden. *Dimethylchloräthylen*, $(CH_3)_2\cdot C:CHCl$, liefert mit W. bei 100° keinen Isobutyraldehyd (vgl. SCHESCHUKOW, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 1869; **17**. 412) und wird auch von alkoh. Kali nur spurweise angegriffen. — *Isobutylenoxyd* liefert in k. A. mit Chlorwasserstoff ein Chlorhydrin, D^{20}. 1,0587, Kp. 127—130°, das mit h. Sodalsg. oder W. reichlich Isobutyraldehyd bildet. Es ist ein Gemisch von etwa einem Tl. $(CH_3)_2:CCl\cdot CH_2OH$ und zwei Tln. $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2Cl$, da mit P_2O_5 nur etwa $^2/_3$ in Chlorisobutylene übergehen.

Die Regel von SILVA (Ann. Chim. Phys. [5] **7**. 429) u. LIPPERT (LIEBIG's Ann. **276**. 196), daſs bei der Spaltung eines gemischten Äthers durch Halogenwasserstoff das Halogen sich mit dem kleineren Radikale verbindet, ist nicht streng zutreffend, sondern es findet eine Verteilung des Halogens auf die beiden Radikale statt, wobei das kleinere, besonders wenn es Methyl ist, sich als begünstigt erweist.

Mit **F. D. Wilson.** *Äthylpropyläther*, $CH_3\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$, liefert mit 1 Mol. HJ bei 100° neben Alkoholen ein Gemisch von etwa 2 Teilen Äthyljodid u. 1 Teil Propyljodid. — Entgegen den Angaben von SILVA fanden Vff. ferner, daſs bei

der Spaltung von *Propylisopropyläther*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH(CH_3)_2$, mit HJ neben Isopropyljodid auch Propyljodid gebildet wird. — *Methylpropyläther* liefert bei der Spaltung mit HJ Spuren von Propyljodid.

Vf. faſst die Resultate dieser und früherer Unterss. (vergl. J. pr. Chem. [2] **60**. 722) so zusammen: 1. Ist im Ä. ein primäres Alkyl und ein an Sauerstoff gebundenes Methyl vorhanden, so bilden sich Methylhalogen und Alkylhydroxyd in weit vorwiegendem Verhältnisse. Enthält aber der Ä. neben Methyl ein tertiäres Alkyl, so entstehen, wahrscheinlich vorwiegend, Methylalkohol und tertiäres Alkylhaloid. — 2. Kommen im Ä. zwei primäre, sekundäre oder zwei solche Alkyle gemischt vor, und sind diese gröſser als Methyl, so entsteht ein Gemisch von Haloiden u. Hydroxyden beider Alkyle. — 3. Bei einem Monoalkyläthylenoxyd geht die Addition derart vor sich, daſs der Sauerstoff an der lockersten Stelle abgespalten wird, daher das Halogen sich an das wasserstoffreichste Kohlenstoffatom lagert. Handelt es sich aber um ein unsymmetrisches Dialkyläthylenoxyd, so entsteht ein Gemisch beider isomerer Halogenhydrine.

Mit **F. D. Wilson** hat Vf. vergeblich versucht die Verss. von Domac (Monatshefte f. Chemie **2**. 309) über die Addition von HOCl an *Hexylen* zu wiederholen. Domac hat ein unreines Chlorhydrin bekommen, aus dem sich kein Methylbutylcarbinol darstellen lieſs. (J. pr. Chem. [2] **64**. 102—9. 24/7. Tuft's College. Mass. Ver. Staaten v. Amerika.) Rassow.

J. Kondakow, *Ein bemerkenswerter Fall von Polymerisation des Diisopropenyls [Dimethyl-2,3-butadien-1,3]*. Dieser KW-stoff (vgl. J. pr. Chem. [2] **62**. 176; C. **1900**. II. 1061) wird durch alkoh. Kali zum Teil polymerisiert. Zwei Proben desselben KW-stoffes, $Kp._{754}$ 69—70°, polymerisierten sich bei monatelangem Stehen im zerstreuten Tageslicht unter Luftabschluſs zu einer amorphen, geschmack- u. geruchlosen, weiſsen M. von kautschukähnlicher Konsistenz. Ist in den meisten organischen Mitteln unl.; quillt mit Bzl. auf. Reagiert mit Brom unter Entw. von HBr. (J. pr. Chem. [2] **64**. 109—10. 24/7. Dorpat. Pharmazeut. Inst.) Rassow.

Walter Braeutigam, *Verhalten der Kohlehydrate gegen Hypochlorite.* Beim Zusammenreiben von 2 Tln. Traubenzucker mit 20 Tln. Chlorkalk wurde die M. zunächst feucht, stieſs sodann unter starker Wärmeentw. — die Temperatur stieg bis auf 125° — heftig Wasserdämpfe aus und erhärtete schlieſslich. Das Reaktionsprod. bestand lediglich aus Calciumoxalat und Calciumcarbonat. Wurde das Filtrat einer Mischung von 20 Tln. Chlorkalk mit 100 ccm W. mit 2 g Traubenzucker versetzt und auf 50° erwärmt, so erfolgte in stürmischer Rk. gleichfalls Oxydation zu Oxalsäure u. Kohlensäure. Unterblieb das Erwärmen auf 50°, so trat nach einiger Zeit Selbsterwärmung auf ca. 30° ein. Das Oxydationsprodukt bestand in diesem Falle in der Hauptsache aus Calciumcarbonat und nur zum gegeringen Teil aus Calciumoxalat. Wurde mit einer verdünnteren Chlorkalklösung (20 Teile Chlorkalk und 200 Teile Wasser) gearbeitet, so entstand in beiden Fällen nur Calciumcarbonat. Ob die CO_2 durch Zersetzung von intermediär gebildeter Ameisensäure entstanden war, lieſs sich nicht entscheiden. — In gleicher Weise wurden einige weitere Glieder der Traubenzuckergruppe, ferner einige Glieder der Rohrzucker-, Melitose- und Cellulosegruppe untersucht. Im allgemeinen zerfallen die Körper der Trauben- und Rohrzuckergruppe bei der Einw. von Hypochloriten in konz. Form ohne Erhitzen in Kohlensäure (Ameisensäure?), Oxalsäure u. W., bei Einw. von verd. Hypochloritlsgg. jedoch nur in CO_2 (Ameisensäure?) und W. Dagegen werden die Körper der Cellulose- und Melitosegruppe durch Hypochlorite erst beim Erhitzen auf 60—70° zunächst in Glucose übergeführt und dann in Ggw. genügender Mengen von Hypochlorit je nach der Konzentration entweder in Oxalsäure, CO_2 (Ameisensäure?)

und W. oder nur in CO_2 (Ameisensäure?) und W. zerlegt. (Pharm. Ztg. **46**. 636 bis 638. 10/8.) DÜSTERBEHN.

Paul Sabatier u. **J. B. Senderens**, *Neue Darstellungsmethode des Anilins und der analogen Basen.* Die von den Vff. ausgearbeitete Methode der Hydrogenation in Ggw. fein verteilter Metalle läfst sich mit Vorteil zur *Reduktion von Nitrokohlenwasserstoffen* benutzen. — Am günstigsten wirkt reduziertes Kupfer. Leitet man über eine auf 300—400° erhitzte Schicht reduzierten Kupfers Dämpfe von *Nitrobenzol*, gemischt mit überschüssigem H, so tritt glatte Reduktion zu *Anilin* ein. Die Rk. kann, da sich das Cu nicht verändert, unbegrenzt lange mit ein u. derselben Menge Metall ausgeführt werden. Ist der Überschufs an H unzureichend, so tritt B. von *Azobenzol* ein. — In gleicher Weise läfst sich die Reduktion der höheren Nitro-KW-stoffe ausführen. Das reduzierte Cu kann gut durch das zur Darst. von unechtem Goldlack dienende fein verteilte Cu des Handels ersetzt werden.

Frisch reduziertes Ni wirkt leicht zu energisch. Bei 200° verläuft die Rk. n. im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5NO_2 + 6H = C_6H_5NH_2 + 2H_2O,$$

bei 250° ist jedoch bereits das Auftreten von NH_3:

$$C_6H_5NO_2 + 8H = C_6H_6 + NH_3 + 2H_2O$$

zu bemerken, und oberhalb 300° entsteht, wenn der Überschufs an H sehr beträchtlich ist, neben Bzl. sogar Methan:

$$C_6H_5NO_2 + 26H = 6CH_4 + NH_3 + 2H_2O.$$

Bei Ggw. einer geringen Menge H bildet sich oberhalb 300° neben Anilin, Bzl. und NH_3 eine gewisse Menge von *Diphenylamin*. Letztere Verb. entsteht auch beim Überleiten von Anilindämpfen über Ni oberhalb 300°:

$$2C_6H_5NH_2 = NH_3 + (C_6H_5)_2NH.$$

Reduziertes Co und bei 450—500° reduziertes Fe wirken wie das Ni. Fein verteiltes Pt (Platinschwarz, Platinschwamm, platinierter Bimstein) wirkt bei 230—310° wie das Cu, jedoch besteht, wenn der Überschufs an H nicht genügt, eine grofse Neigung zur B. von *Hydrazobenzol.* — Wassergas, gemischt mit dem gleichen Volum H und CO, sowie gut gereinigtes Leuchtgas können bei der Reduktion der Nitroverbb. den reinen H ersetzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 321—24. [5/8.*].) DÜSTERBEHN.

Ercole Covelli, *Über eine allgemeine Reaktion der aromatischen Amine und Hydrazine mit Holz.* Vf. hat festgestellt, dafs nicht nur Anilin, sondern alle aromatischen Amine Fichtenholz gelb oder orange färben. Wenn ein H-Atom der NH_2-Gruppe durch Alkyl oder Phenyl ersetzt ist, so bleibt die Eigenschaft, das Holz zu färben; durch Einführung eines Säurerestes verschwindet sie. Durch Amine gefärbtes Holz wird durch NH_3 entfärbt. — Phenylhydrazin färbt Fichtenholz gelb, dann rot, dann grün. NH_3 bewirkt Rotfärbung, die durch SS. wieder in Grün übergeht. Tolylhydrazin und α-Naphtylhydrazin färben Holz gelb, dann rot, dann bräunlich. — Mit Cl-Wasser behandeltes Holz wird durch Amine nicht gefärbt. — Pyrrol, Indol u. Carbazol geben mit Holz Rotfärbung, die durch NH_3 verschwindet. (Chem.-Ztg. **25**. 684. 14/8.) HESSE.

P. Cazeneuve, *Über das Chlorhydrat des Phenylhydrazinharnstoffs.* Zwecks Darst. des Chlorhydrats löst man 5 g des Harnstoffs h. in 60—80 ccm 93°/₀ig. A. und versetzt die fast abgekühlte Lsg. mit einem grofsen Überschufs von wasserfreiem, mit HCl-Gas gesättigtem Ä. Das Chlorhydrat, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot$

HCl scheidet sich langsam in kleinen, blumenkohlartigen Krystallen ab, F. 125° u. Zers., unl. in W. und Ä., l. in h. A., beständig im Vakuum über Ätzkalk, zers. sich beim Kochen mit W. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 757—58. 5/8.) DÜSTERBEHN.

P. Cazeneuve, *Über die sich vom Diphenylcarbazid ableitenden violetten chromhaltigen Farbstoffe.* Phenylcarbazid ist ein ausgezeichnetes Reagens auf Chromsäure und deren Salze (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 701; C. **1900**. II. 645. 782). Es erzeugt mit diesen Verbb. einen aufserordentlich intensiven violetten Farbstoff, mit dessen Unters. sich Vf. neuerdings beschäftigt hat. Je nach den Versuchsbedingungen können sich Farbstoffe von verschiedenem Chromgehalt bilden. Der am eingehendsten untersuchte Farbstoff wurde wie folgt dargestellt. Man löst 12 g Diphenylcarbazid h. in 25 g Essigsäure und 25 g W. und versetzt diese Lsg. nach und nach mit einer äquimolekularen Menge (5 g) Chromsäure, gel. in 50 g W. Unter CO_2-Entw. färbt sich die Fl. tief violett und scheidet beim Erkalten den Farbstoff ab, den man mehrere Male aus h. A. umlöst und schliefslich bei 100° trocknet. Violett schwarzes, amorphes Pulver mit braunroten Reflexen, der Formel $C_{41}H_{44}O_{10}N_{18}Cr$ entsprechend zus., l. ohne Zersetzung in kalter konz. H_2SO_4 und Essigsäure, desgleichen in stark salzsäurehaltigem A., geht aus saurer wss. Lsg. in Chlf., Bzl., Amylalkohol u. Ä. über, zers. sich mit h. konz. SS. unter Rotfärbung. Die Verb. gehört wahrscheinlich in die Klasse der Oxazine. Das Cr ist maskiert und spielt in dem Farbstoff ohne Zweifel die Rolle eines Chromophors. Zur Aufklärung der Konstitution kann die Thatsache beitragen, dafs das Diphenylcarbazon keinen derartigen Farbstoff bildet, wohl aber, wenn auch nur langsam, das s. Dimethyldiphenylcarbazid. Als Farbstoff besitzt die Verb. kein praktisches Interesse. — Einen weit chromärmeren, analogen violetten Farbstoff (mit 0,93% Cr) erhielt Vf., indem er 5 g Diphenylcarbazidacetat in 1 l W. suspendierte und das Gemisch mit einer Lsg. von 0,2 g CrO_3 in 100 ccm W. versetzte. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 758—61. 5/8.) DÜSTERBEHN.

Marcel Descudé, *Einwirkung des Benzoylchlorids auf das Trioxymethylen in Gegenwart von Zinkchlorid.* Die bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Trioxymethylen in Ggw. von etwas $ZnCl_2$ entstehende *Verbindung* $(C_7H_6O_2)_2$ (S. 269) ist, wie Vf. jetzt fand, *Methylendibenzoat* und besitzt die Zus. $C_{15}H_{12}O_4 = C_6H_5COO \cdot CH_2 \cdot COO \cdot C_6H_5$. Diese Verb. entsteht ebenfalls beim Erhitzen von Trioxymethylen mit Benzoësäureanhydrid in Ggw. von $ZnCl_2$, ferner beim Erhitzen von 15 g Trioxymethylen mit 55 g Benzoylchlorid in Ggw. von $ZnCl_2$ unter 20 mm Druck und in sehr guter Ausbeute beim Erhitzen von Trioxymethylen, Benzoylchlorid und Kaliumbenzoat in Ggw. von $ZnCl_2$. Die Entstehung des Methylendibenzoats dürfte, wie auch aus der letzteren Darstellungsmethode hervorgeht, durch intermediäre B. von Methylenchlorbenzoat, $C_6H_5COO \cdot CH_2 \cdot Cl$, und nachherige Einw. von Benzoësäure auf diese Verb. zu erklären sein. Grofse, farblose, klinorhombische (nicht orthorhombische, wie l. c. angegeben ist) Prismen, F. 99°, Kp. 255° unt. Zers., D^{22}. 1,275, unl. in W.; 100 g absoluten A. lösen bei 24° (annähernd) 2,5 g, 100 g Ä. 8 g, 100 g Aceton 18 g, 100 g Bzl. 27 g. Das Methylendibenzoat liefert bei längerem Erhitzen eine oberhalb 300° sd. Fl., die durch HNO_3 zu Benzoësäure oxydiert wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 371—73. [12/8.*].) DÜSTERBEHN.

Leonhard Wacker, *Über das α-Azoxynaphtalin.* Bei der Reduktion von α-Nitronaphtalin mit Zinkstaub und alkoh. KOH bei einer Temperatur von 35—42° entsteht ein mit dem von JAWORSKY (J. pr. Chem. **1864**. 532) als *α-Azoxynaphtalin* beschriebenen Körper identisches Prod., ein hellgelbes bis bronzefarbiges, amorphes Pulver, swl. in A., Ä., Bzl., ll. in Chlf. Löst sich in konz. H_2SO_4 mit blaugrüner Farbe u. wird beim Reiben stark elektrisch. Der Umstand aber, dafs der JAWORSKY'sche Körper aus seinen Lsgg. in alkoh. KOH durch CO_2 wieder ausfällbar, u. andere

bei der Unters. auftretende Bedenken über die Natur des Körpers veranlaſsten Vf. zu Verss., das α-Azoxynaphtalin aus dem *α-Naphtylhydroxylamin* (vgl. DRP. 84138) zu gewinnen. Indessen entstanden schon bei der Darst. dieses Hydroxylamins durch Reduktion von Nitronaphtalin mit Zinkstaub in A. bei Ggw. von Salmiak als Kontaktsubstanz geringe Mengen eines Prod., das sich als das eigentliche *α-Azoxynaphtalin* erwies. Zu seiner Darst. erhitzt man eine Lsg. von 1 Tl. Nitronaphtalin in einer Mischung von 7 Tln. 96%ig. A. und 1,2 Tln. W. mit $1^1/_2$—2 Tln. NH_4Cl auf dem Wasserbade zum Kochen, trägt möglichst rasch in die sd. Fl. 1,2—1,5 Tle. Zinkstaub ein, kocht noch 10—15 Minuten, saugt ab, wäscht mit etwas w. A., gieſst das alkoh. Filtrat in 20 Tle. k. W., trennt die sich in der Kälte abscheidende Krystallm. von der Fl., wäscht mit k. W., digeriert mit der doppelten Gewichtsmenge A., wobei das α-Azoxynaphtalin ungel. bleibt, während beim Eingieſsen seines Filtrats in das doppelte Gewicht k. W. sich das *α-Naphtylhydroxylamin* abscheidet. Letzteres, $C_{10}H_9ON$, wurde durch Lösen in h. W., ohne die Fl. selbst zu kochen, in weiſsen, glänzenden Krystallblättchen erhalten, die sich am Licht leicht braun färben und bei 72° unter Zers. in Azoxynaphtalin und α-Naphtylamin schm. Die alkoh. Lsg. des Naphtylhydroxylamins, in ammoniakalische Ag-Lsg. gegossen, reduziert dieselbe sofort unter Schwarzfärbung. Zur Überführung in das Azoxynaphtalin wird das Hydroxylamin geschm., vom überstehenden W. abgegossen, erwärmt, bis eine in A. gel. Probe ammoniakalische Ag-Lsg. nicht mehr sofort reduziert, und mit A. versetzt. Das *α-Azoxynaphtalin*, $C_{20}H_{14}ON_2$, krystallisiert aus A. in meist rautenförmigen, gelben bis rotbraunen Krystallen, F. 127°, bei langsamer Krystallisation, z. B. aus den Mutterlaugen von Lg. oder Aceton, in derben, granatroten Krystallen, F. 126,5°, die, sämtlich dem rhombischen System angehörig, auch krystallographisch (Weber) als identisch erkannt wurden. Löst sich in konz. H_2SO_4 mit rotvioletter Farbe, die langsam in Blau umschlägt. Lagert sich beim kurzen Kochen mit 60 bis 70%ig. H_2SO_4 anscheinend in einen *Oxyazokörper* um, der beim Verdünnen der blauen Lsg. mit W. sich abscheidet und, abfiltriert, sich in h. NaOH mit roter Farbe löst. Bei anhaltender Belichtung färbt sich die verd., schwach gelb gefärbte alkoh. Lsg. des α-Azoxynaphtalins, bezw. die mit dieser Lsg. imprägnierten ungefärbten Stoffe (z. B. auch Filterpapier) in kurzer Zeit rot. Bei der neutralen Reduktion von Azoxynaphtalin mit Zinkstaub u. Salmiak bis zur eintretenden Entfärbung entsteht ein verhältnismäſsig beständiges, aus Bzl. in weiſsen Blättern krystallisierendes *Reduktionsprod.*, F. 195°. Versetzt man dagegen eine alkoh. Lsg. von Azoxynaphtalin (1 Tl. in 20 Tln. A.) mit 5—6 Tln. 50%ig. KOH und etwa 1—2 Tln. Zinkstaub und kocht bis zum Farbloswerden, so bildet sich *Hydrazonaphtalin*, das sich an der Luft wieder unter Braunfärbung oxydiert, wobei sich auf Zusatz von W. *Azonaphtalin*, F. 189° (vgl. Hantzsch u. Schmiedel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 81; C. **97**. I. 379) abscheidet. Dasselbe löst sich in k. konz. H_2SO_4 mit rein blauer Farbe und geht beim Erwärmen durch Grün in eine vom Rot zum Violett fluoreszierende Lsg. über. — Die Unters. wird fortgesetzt. (Liebig's Ann. **317**. 375—85. 13/8. [5/7.] München. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wissenschaften.) Roth.

Richard Willstätter, *Synthesen in der Tropingruppe. I. Synthese des Tropilidens.* Aus Tropinbasen sind zwei ungesättigte KW-stoffe mit sieben C-Atomen erhalten worden, das Tropiliden, C_7H_8, und das Hydrotropiliden, C_7H_{10}. Der Abbau der Tropinsäure zur normalen Pimelinsäure hat zu der Ansicht geführt, daſs die Tropinbasen und ihre N-freien Spaltungsprodukte einen Ring von sieben C-Atomen enthalten, daſs also Tropiliden und Hydrotropiliden heptacyklische KW-stoffe sind, das erstere Cykloheptatriën, letzteres Cykloheptadiën. Durch die Synthese der beiden KW-stoffe ist jetzt die Bestätigung für diese Auffassung erbracht worden.

Als Ausgangssubstanz diente das Suberon oder Cykloheptanon, das durch Dest.

des Ca-Salzes der Korksäure entsteht. Den KW-stoff mit einer Doppelbindung, das Cyklohepten, hat bereits MARKOWNIKOFF aus dem Keton dargestellt, indem er Suberyljodid mit alkoh. KOH behandelte. Die Einführung der zweiten Doppelbindung in den Siebenring stöfst aber auf Schwierigkeiten, da die bekannten Verff. für die B. von Olefinen versagen, und es an einer zuverlässigen Methode gebricht, um Olefine in Di- und Triolefine umzuwandeln. Die Überführung von Cyklohepten in Cykloheptadiën gelang indessen glatt mit Hilfe der Einw. von Dimethylamin in indifferenten Lösungsmitteln auf Cykloheptendibromid:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot CHBr \\ |\qquad\qquad\quad >CHBr \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{array} + 2NH(CH_3)_2 = I.\ \begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot N(CH_3)_2\cdot HBr \\ |\qquad\qquad\quad >CH \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH \end{array} + NH(CH_3)_2\cdot HBr;$$

Die dabei entstehende ungesättigte Base, das Δ^2-Dimethylaminocyklohepten (I.) (Δ^2-Methyltropan), addiert Jodmethyl und giebt dann ein Ammoniumhydroxyd (II.), das bei der Dest. in Trimethylamin und Cykloheptadiën (III.) zerfällt:

$$II.\ \begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot N(CH_3)_3OH \\ |\qquad\qquad\quad >CH \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH \end{array} = H_2O + N(CH_3)_3 + \begin{array}{l} CH_2\cdot CH:CH \\ |\qquad\qquad\quad >CH \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH \end{array}\ III.$$

Ein zweiter Weg der Synthese beruht auf dem Abbau der Δ^2-Cykloheptencarbonsäure zum Δ^2-Cykloheptenamin, das sich durch erschöpfende Methylierung in Δ^2-Cykloheptenyltrimethylammoniumjodid und weiterhin in Cykloheptadiën überführen läfst.

Aber nicht nur das synthetische Dimethylaminocyklohepten, sondern auch zwei stellungsisomere Amine, nämlich die bei der erschöpfenden Methylierung von Tropan entstehende Base mit der Doppelbindung in 3 und das Reduktionsprodukt des α-Methyltropidins mit der Doppelbindung in 4 zerfallen bei der Dest. der quaternären Hydroxyde in KW-stoffe C_7H_{10} u. Trimethylamin; es hat sich jedoch gezeigt, dafs in diesen verschiedenen Fällen stets ein u. derselbe KW-stoff, das Cykloheptadiën mit benachbarten Doppelbindungen ($\Delta^{1,3}$), entsteht.

Auf verschiedenen Wegen liefs sich nun das Dibromid des aus Δ^2-, Δ^3- oder Δ^4-Methyltropan gewonnenen Cykloheptadiëns in den KW-stoff C_7H_8 umwandeln. Es reagiert mit Dimethylamin unter B. einer zweisäurigen Base, des Tetramethyldiaminocykloheptens, das bei erschöpfender Methylierung Cykloheptatriën (IV.) liefert:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot N(CH_3)_3OH \\ |\qquad\qquad\quad >CH \\ CH_2\cdot CH\cdot CH \\ \quad\ \ | \\ \quad N(CH_3)_3OH \end{array} = 2N(CH_3)_3 + 2H_2O + \begin{array}{l} CH_2\cdot CH:CH \\ |\qquad\qquad\quad >CH \\ CH:CH\cdot CH \end{array}\ IV.$$

Einfacher und glatter läfst sich die Abspaltung von HBr mittels Chinolin bewirken, wobei der ungesättigte KW-stoff quantitativ und halogenfrei entsteht.

Einen Beweis für die Identität des synthetischen KW-stoffs mit dem Tropiliden liefert die Umwandlung in scharf charakterisierte Basen. Tropiliden u. synthetisches Cykloheptatriën addieren in der Kälte 1 Mol. u. 2 Mol. HBr; im Monohydrobromid läfst sich das Halogenatom durch den Methylamin- und Dimethylaminrest ersetzen unter B. von Tropinbasen mit Kohlenstoffsiebenring; mit Dimethylamin entsteht so das α-Methyltropidin, $C_8H_9N(CH_3)_2$.

I. Cykloheptadiën aus Suberon. Aus dem Oxim regeneriertes Suberon wurde durch Reduktion mittels Na in alkoh. Lsg. in *Cykloheptanol*, Kp. 184—185°, übergeführt; bei der weiteren Umwandlung in Suberyljodid u. Abspaltung von HJ mit Hilfe alkoh. Kalis erhält man *Cyklohepten*, Kp. 115° (korr.). Bei der Verarbeitung weiterer Mengen Suberon wurde Suberonoxim zum Cykloheptanamin reduziert (die gleiche Verb. läfst sich auch aus dem Amid der Cykloheptancarbonsäure gewinnen)

und dieses durch erschöpfende Methylierung in *Cykloheptyltrimethylammoniumjodid*, $C_7H_{13}(CH_3)_3NJ$, farblose Prismen (aus Aceton), F. 259° (Zers.), verwandelt. Zur Überführung in Cyklohepten digeriert man das Jodid mit frisch gefälltem Ag_2O und destilliert die entstehende Lsg. des Hydroxyds, das erst bei starker Konzentration zerfällt; im Destillate findet sich neben Cyklohepten *Cykloheptyldimethylamin*, $C_7H_{13}N(CH_3)_2$, F. 190° (korr.); Chlorplatinat, Täfelchen, F. 190—193° (Zers.).

Bei dem Vers., das Cykloheptendibromid durch Behandeln mit alkoh. Alkali in Cykloheptadiën überzuführen, wurde in überwiegender Menge ein *Cykloheptenoläthyläther*, $C_7H_{11}OC_2H_5$, Kp_{721}. 173—175°, erhalten; in geringfügiger Menge entstand ein KW-stoff, der sowohl von Cykloheptadiën verschieden war, als auch von dem KW-stoff, den MARKOWNIKOFF bei dieser Rk. erhalten hat. In gleicher Weise wie mit alkoh. Kali liefert Cykloheptendibromid mit Trimethylamin (und ähnlich auch mit alkoh. Lsgg. von Dimethylamin) in methylalkoh. Lsg. ein Gemisch aus wenig KW-stoff und viel ungesättigtem Äther, $C_7H_{11}OCH_3$; dagegen wirkt Dimethylamin in Benzollsg. schwerer und in ganz anderer Weise auf das Bromid ein. Beim Erhitzen auf 140° entsteht (neben wahrscheinlich etwas p-Bromtoluol) das *Δ^2-Dimethylaminocyklohepten* (*Δ^2-Methyltropan*) (I.), ein narkotisch und stechend riechendes, farbloses Öl, Kp_{721}. 188° (korr.); $D^{14}{}_4$. 0,8842; Chlorplatinat, Prismen u. langgestreckte Spieſse, F. 177—178° (Zers.), löst sich in trockenem Zustande sehr leicht schon in der Kälte in verd. HCl auf; Goldsalz, goldgelbe Prismen oder Blättchen, F. 94—95°; Pikrat, Nadeln, F. 162—163°. In wss. Lsg. lagert das Δ^2-Dimethylaminocyklohepten HCl an; zum Unterschied von den Hydrochlorbasen aus Δ^3- und Δ^4-Methyltropan wird das Additionsprod., ein süſslich riechendes Öl (Aurat, hellgelbe, dünne Blättchen u. Spieſse, F. unscharf bei 94—96°), beim Erwärmen nicht in ein Ammoniumchlorid umgelagert. Auch das durch Addition von Brom an das Dimethylaminocyklohepten entstehende Bromid, farbloses, süſslich riechendes und stark alkal. reagierendes Öl, bleibt zum Unterschied von den Bromiden des Δ^3- und Δ^4-Methylpropans beim Erhitzen auf dem Wasserbade unverändert und zers. sich erst bei höherer Temperatur; Chloraurat, F. 175—176° (Zers.); Chlorplatinat, F. 174—175°. Versetzt man die Lsg. des Dimethylaminocykloheptens in Aceton mit Jodmethyl, so scheidet sich das *Δ^2-Cykloheptenyltrimethylammoniumjodid*, $C_7H_{11}(CH_3)_3NJ$, alsbald in farblosen Krystallen, vierseitige Täfelchen oder Pyramiden (aus Aceton), F. 162—163° (Verknistern), ab (Goldsalz des Chlormethylats, goldgelbe Blättchen u. Nädelchen, F. 143—144,5°). Zur Darst. von *Cykloheptadiën* (III.) führt man das Jodmethylat des Δ^2-Dimethylaminocykloheptens durch Behandeln mit frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Ag_2O in das Ammoniumhydroxyd (II.) über und destilliert dessen Lsg.; dabei bilden sich nur 5,8% des tertiären Amins zurück, und es werden etwa 80% der theoretischen Ausbeute an Cykloheptadiën, farbloses, leicht bewegliches, lauchartig (an Toluol und Isopren erinnernd) riechendes Öl, Kp_{724}. 120—121° (korr.), $D^0{}_4$. 0,8809, erhalten. Dieser aus Suberon bereitete, ungesättigte KW-stoff stimmt im Kp. und in seinem ganzen Verhalten mit dem Hydrotropiliden überein, das durch erschöpfende Methylierung von Tropan (Hydrotropidin) entsteht. Das synthetische Präparat hat als Ausgangsmaterial für den Aufbau von Basen der Tropangruppe gedient, u. es haben sich dabei in der Übereinstimmung der Basen, welche bei der Einw. von Dimethylamin auf das Monohydrobromid und von Methylamin auf das Dibromid entstehen, die sichersten Beweise für die Identität dieser auf verschiedenen Wegen gewonnenen KW-stoffe C_7H_{10} ergeben.

II. Cykloheptadiën aus Δ^2-Cykloheptencarbonsäure. Die Darst. der Δ^2-Cykloheptencarbonsäure geschah im wesentlichen nach den Angaben von EINHORN u. WILLSTÄTTER (LIEBIG's Ann. **280**. 122), doch konnten die Vorschriften vielfach verbessert werden, wodurch sich die Ausbeuten erhöhten.

δ-Cykloheptatriëncarbonsäure. B. aus Anhydroecgoninmethylester u. der berech-

neten Menge CH_3J in äth. Lsg. (unter Kühlung) und nachfolgende Verseifung des Esters der ungesättigten S.; F. 32°, Kp_{21}. 163,5° (Hg im Dampf bis 90°). Die reine S. ist hellgelb gefärbt, und auch die Lsgg. ihrer Alkalisalze sind deutlich hellgelb. Die Reduktion der S. zur Δ^2-Cykloheptencarbonsäure geschieht mittels NaHg. — *Cykloheptencarbonsäureäthylester*, $C_7H_{11}\cdot CO_2C_2H_5$. Farbloses, fruchtätherartig riechendes Öl, Kp_{17}. 100° (Hg im Dampf bis 40°), $D^{15}{}_4$. 0,9929. Der Ester ist sehr schwer verseifbar; beim Kochen mit alkal. Agenzien enthält das Verseifungsprod. beträchtliche Mengen der Δ^1-Cykloheptencarbonsäure. Beim Erwärmen des Esters mit Hydrazinhydrat auf 120° entsteht ein *Hydrazid*, $C_7H_{11}\cdot CON_2H_3$, glänzende Prismen (aus Essigester), F. 137—139°, von dem es aber fraglich ist, ob es wirklich der Δ^2-S. zugehört; beim Behandeln mit salpetriger S. geht es in ein stechend riechendes *Azid* über, das beim Eindunsten seiner äth. Lsg. auf dem Wasserbade explodiert. — *Δ^2-Cykloheptencarbonsäurechlorid*, $C_7H_{11}\cdot COCl$. B. aus der S. und PCl_3; farbloses, stechend riechendes Öl, Kp_{18}. 88—90°. Beim Eintropfen in gut gekühltes, bei 0° gesättigtes wss. NH_3 erhält man daraus das Amid, F. 158—159°.

β-Bromcykloheptancarbonsäure, $C_7H_{12}Br\cdot CO_2H$. Um die zur Darst. von Cykloheptadiën angewandte Δ^2-Cykloheptencarbonsäure in Beziehung zu der aus Suberon zu erhaltenden Δ^1-Cykloheptencarbonsäure zu bringen, versuchte Vf. die Anlagerung von HBr in Eisessiglsg. an diese und die Wiederabspaltung des Halogenwasserstoffs. Das Additionsprod., farbloses, nicht krystallisierendes Öl, Kp_{25}. 167—168° (nicht ganz ohne Zers.), ist von der bekannten α-Bromcykloheptancarbonsäure (LIEBIG's Ann. **280**. 149) verschieden und enthält das Halogen wahrscheinlich in β-Stellung; beim Abspalten von HBr mittels Chinolin entsteht ein Gemenge, in dem die Δ^2-Cykloheptencarbonsäure durch Umwandlung in das *Lakton der γ-Oxycykloheptancarbonsäure* — glänzende, zugespitzte Prismen (aus Bzl. + Lg.), F. 103—104° (vorher erweichend) — nachweisbar war, u. aus dem schliefslich die Δ^2-Cykloheptencarbonsäure in reinem Zustande isoliert werden konnte.

Δ^2-Aminocyklohepten, $\begin{array}{l}CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot NH_2\\ | \qquad\qquad\quad >CH\\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH\end{array}$. B. aus dem Amid der Δ^2-Cykloheptencarbonsäure mittels Hypobromitlsg.; die mit Wasserdampf abgetriebene Base wird ins Chlorhydrat verwandelt, dieses mit A. ausgelaugt und dann durch KOH zerlegt. Farblose, leicht bewegliche Fl., Kp_{724}. 166° (korr.), die im Geruch an Dihydrocarvylamin erinnert; sie löst beträchtliche Mengen W., und die k. gesättigte Lsg. trübt sich beim Erwärmen. Chlorhydrat, $C_7H_{11}NH_2\cdot HCl$, Nadeln oder dünne Platten (aus A. + Ä.), F. 172—174° (Zers.); Platinat, $(C_7H_{13}N\cdot HCl)_2PtCl_4$, flimmernde Krystallblättchen, F. 208—210° (Zers.); Goldsalz, $C_7H_{13}NHCl\cdot AuCl_3$, bronzegelber Nd., der sich beim Umkrystallisieren aus W. teilweise zers.; F. 120—121° (Zers.). — *Phenylsulfoharnstoff*, $(C_7H_{11}NH)(C_6H_5NH)CS$. B. aus der Base und Phenylsenföl in äth. Lsg.; sechseckige Täfelchen (aus verd. A.), F. 129,5—130°. — Das *Jodmethylat des Δ^2-Dimethylaminocykloheptens* ist identisch mit dem vorher beschriebenen Δ^2-Cykloheptenyltrimethylammoniumjodid; es schm. bei 162—163° (Zers.), sein Chloraurat bei 143—144°.

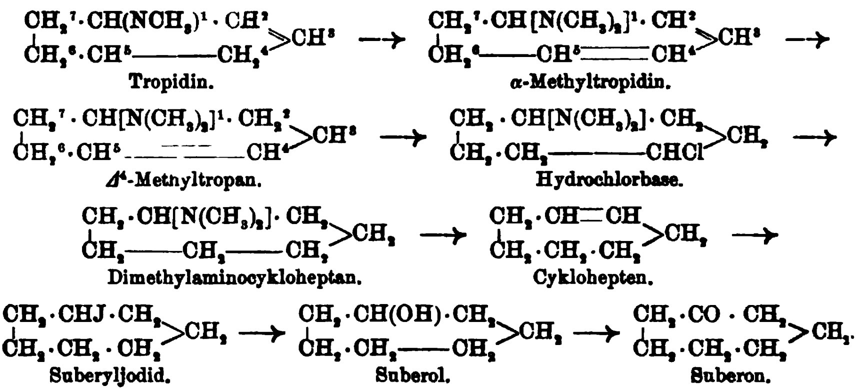
Ein ungesättigtes primäres Amin von der Zus. des Δ^2-Aminocykloheptens, das *Tropilenamin*, $C_7H_{11}NH_2$, entsteht durch Reduktion des Tropilenphenylhydrazons mittels NaHg in schwach essigsaurer Lsg.; es ist der Δ^2-Base sehr ähnlich, aber dennoch von ihr verschieden. Das bei der Reduktion entstehende Basengemisch trennt man dadurch, dafs man mit HCl genau neutralisiert u. dann das Anilin mit Ä. ausschüttelt; das Tropilenamin ist ein farbloses Öl, Kp_{724}. 163°, das sich in k. W. bis zum gleichen Gewicht löst; die Lsg. trübt sich beim Erwärmen. Chlorhydrat, farblose, sehr zerfliefsliche Nadeln; Platinat, flimmernde Blättchen (aus sd. W.), F. 227—229° (Zers.); Aurat, goldgelbe Blättchen (aus sd. W.), F. 190—191° (Zers.).

— *Phenylsulfoharnstoff*, rautenförmige Täfelchen (aus verd. A.), F. 124—125°. — Von der Reduktion des *Tropilens* erhoffte der Vf. Aufschlufs über die Frage, ob diese Verb. ein Tetrahydrobenzaldehyd (nach MERLING) oder Δ^{1}-Cykloheptenon (nach WILLSTÄTTER) sei. Na in alkoh. oder feuchter äth. Lsg., NaHg u. andere Reduktionsmittel wandeln Tropilen in sirupöse, hochmolekulare Körper um, dagegen entsteht durch Reduktion mit Zn-Staub und Eg. in der Wärme ein gesättigtes Keton, $C_7H_{12}O$, farbloses, leichtbewegliches Öl, Kp. 169—170° (korr.), das bestimmt vom Suberon verschieden u. wahrscheinlich mit einem der drei Methylhexanone identisch ist; *Semicarbazon*, farblose Nadeln oder sechskantige Blättchen (aus Holzgeist), F. 185—186° (langsam erhitzt). Die Reduktion des Tropilens zu einem gesättigten Keton deutet darauf hin, dafs eine Aldehydformel für diesen Körper nicht berechtigt ist.

Um das Δ^{2}-Aminocyklohepten zum Heptadiën abzubauen, methyliert man erschöpfend mit überschüssigem CH_3J und methylalkoh. KOH; das durch Lösen in Chlf. gereinigte Ammoniumjodid wird mit frisch gefälltem, gut gewaschenem Ag_2O in das Ammoniumhydroxyd umgewandelt, das bei der Dest. unter B. von Cykloheptadiën zerfällt. Die dabei entstehende tertiäre Base ist, wie das Platinat F. 177 bis 178° zeigt, identisch mit dem aus Cykloheptenbromid gebildeten Δ^{2}-Dimethylaminocyklohepten. Das erhaltene *Cykloheptadiën* (Hydrotropiliden), Kp_{720}. 118—119° (Hg ganz im Dampf) addiert in Eg.-Lsg. in der Kälte 1 Mol. HBr unter B. eines *Bromcykloheptens*, eines farblosen, schwach riechenden Öls, Kp_{12}. 85° (Hg im Dampf), das sich mit $(CH_3)_2NH$ zum Δ^{2}-Dimethylaminocyklohepten umsetzt. Die vorsichtig ausgeführte Addition von 2 At. Br an das Cykloheptadiën führt zum *1,4-Dibromcyklohepten*, einem ziemlich dickflüssigen, farblosen, süfslich riechenden Öl, Kp_{15}. 123°; langsamer u. weniger glatt als 2 At. nimmt der KW-stoff in verschiedenen Lösungsmitteln 4 At. Br auf, doch krystallisiert das Tetrabromid nicht.

III. Cykloheptatriën aus Cykloheptadiën. Behandelt man Cykloheptadiëndibromid unter Eiskühlung mit methylalkoh. (besser benzolischer) Lsg. von Dimethylamin, so entsteht hauptsächlich ein Diamin, das *1,4-Tetramethyldiaminocyklohepten*, Kp. zwischen 225 und 235°; dies vereinigt sich mit CH_3J, und das aus dem Additionsprodukt beim Umsetzen mit Ag_2O entstehende Hydroxyd zerfällt bei der Dest. in Trimethylamin u. *Cykloheptatriën* (Tropiliden), Kp_{721}. 114° (Hg bis 90° im Dampf). Derselbe KW-stoff, Kp_{724}. 115,5—116,5° (korr.), $D^{0}{}_{4}$. 0,9082, bildet sich beim Erwärmen des Cykloheptadiëndibromids mit Chinolin; beim Stehen an der Luft verharzt er, während er sonst keine Neigung zur Polymerisation zeigt. — *Monohydrobromid des Cykloheptatriëns*, C_7H_9Br. B. aus Cykloheptatriën und 1 Mol. HBr (in Eg.) unter guter Kühlung; fast farbloses, intensiv riechendes Öl, Kp_{8-9}. 74—75°, $D^{14}{}_{4}$. 1,4003. — *Dihydrobromid des Cykloheptatriëns*, $C_7H_{10}Br_2$. B. aus Cykloheptatriën u. überschüssigem Eg.-HBr, farbloses, durchdringend riechendes Öl, Kp_{15}. 125 bis 126°, das höchst wahrscheinlich vom 1,4-Dibromid des Cykloheptadiëns verschieden und ein Gemenge geometrischer Isomeren ist. (LIEBIG's Ann. **317**. 204—65. 18/7. München. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss.) HELLE.

Richard Willstätter, *Synthesen in der Tropingruppe. II. Synthese von monocyklischen Tropinbasen.* Zur Bezeichnung der ungesättigten Amine, wie *Methyltropidin*, *Methyltropan* etc. empfiehlt Vf. Namen mit der Vorsilbe „des“ (dem lateinischen „dis“ entsprechend) zu bilden. Der Nachweis des 7-Kohlenstoffringes in den monocyklischen Tropinbasen erfolgte durch den Abbau des α-Methyltropidins zum Suberon in folgenden Phasen:



Die Synthese von α-Methyltropidin. Den vorläufigen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 129; C. **1901**. I. 526) Angaben über dieses höchstwahrscheinlich als *$\Delta^{1,4}$-Dimethylaminocykloheptadiën* zu formulierende α-Methyltropidin, $C_7H_9N(CH_3)_2$, ist hinzuzufügen: a. Darstellung aus Tropidin nach MERLING (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 3118). Kp_{15}. 73° (Hg im Dampf bis 0°, Badtemperatur 90°). $D^{14}{}_4$. 0,9125. Pt-Salz, aus destillierter Base, F. 172°. Au-Salz, F. gegen 100°. Das *α-Methyltropidinmethylammoniumhydroxyd* liefert bei der Spaltung wenigstens zum kleinen Teil α-Methyltropidin zurück neben Tropiliden u. etwas Tropilen. — b. Synthese aus Cykloheptatriën (l. c.). $D^{20}{}_4$. 0,9075. Pt-Salz, $(C_9H_{15}N\cdot HCl)_2PtCl_4$, derbe, orangerote Prismen. Au-Salz, $C_9H_{15}N\cdot HCl\cdot AuCl_3$, bronzegelbe, flimmernde Blättchen, F. unscharf bei 99°, wl. in k., l. in h. W., sll. in A. — Methylamidocykloheptadiën, $C_7H_9NH(CH_3)$. B. Durch Einw. von Methylamin, in Bzl. gel., auf das Monohydrobromid des Tropilidens. Farbloses, wasserklares Öl von schwach basischem Geruch. Kp_{11}. 65—66° (Thermometer im Dampf bis 10°, Bad 82°). $Kp_{21,5}$. 82°. Löst viel W. in der Kälte, ist selbst swl. in k., fast unl. in h. W. Zieht begierig CO_2 an unter B. von sirupösem *Carbamat*. Liefert beim Erhitzen, wie das α-Methyltropidin, das dem β-Methyltropidin entsprechende niedere Homologe. Bildet ein öliges *Nitrosamin*. Pikrat, öliger Nd. Au-Salz, orangegelbe Nädelchen, F. 85°. Pt-Salz, $(C_8H_{13}N\cdot HCl)_2PtCl_4$, aus W. harte, orangerote Prismen, F. 154—155°. — *Benzoylverbindung*, $C_7H_9\cdot NCH_3\cdot COC_6H_5$, nach der SCHOTTEN-BAUMANN'schen Methode erhältlich, krystallisiert aus Lg. in langgestreckten, beinahe rechtwinkeligen Tafeln, F. 65—67°, swl. in W., sll. in A. — *Phenylsulfoharnstoffderivat*, $(C_8H_{12}N)(C_6H_5N)CS$. B. Auf Zusatz von Phenylsenföl zur äther. Lsg. der Base. Aus A. matte, weifse Prismen und Blättchen, F. 117—118°, bezw. derbe, durchsichtige, meist vierseitige Tafeln, F. 125—126°, unl. in W., ll. in A. und Essigäther, die trotz ihres verschiedenen Aussehens und F. für einheitlich zu halten sind. — *Δ^4-Methyltropan*, $C_9H_{17}N$ (l. c.) Pt-Salz, $(C_9H_{17}N\cdot HCl)_2PtCl_4$. Orangegelbe Prismen mit pyramidaler Endigung, F. 178—179° unter Zers., swl. in k. W., in 7,7—7,8 Tln. sd. W. l., swl. in sd. A. und k. verd. HCl, ll. in w. konz. HCl. Aus dieser HCl-Lsg. scheidet sich beim Verdunsten das Pt-Salz des *Salzsäureadditionsproduktes*, $C_{18}H_{38}N_2Cl_8Pt$, aus länglichen, sechsseitigen Tafeln bestehend, ab, während bei längerem Erhitzen von Lsgg. des ursprünglichen Pt-Salzes oder beim wiederholten Abdampfen seiner Lsgg. ein *Umwandlungsprodukt* sich bildet, das zuerst ölig, dann bei vorsichtigem Erwärmen krystallinisch ausfällt, mehr Platin enthält, bei 155—160° unter Zers. schm. und nicht das ursprüngliche Pt-Salz zurückliefert. Pikrat, $C_9H_{17}N\cdot C_6H_3O_7N_3$, sehr lange, pleochromatische Nadeln, l. in 7—7½ Tln. sd. W., ll. in h. A. *Jodmethylat*, $C_{10}H_{20}NJ$, lange, gerade, abgestumpfte Prismen, sll. in W., ll. in sd. A., swl. in

Aceton. — *Δ^2-Methyltropan* (l. c.). — *Δ^3-Methyltropan.* Bei seiner B. aus Tropan (l. c.) durch erschöpfende Methylierung ist es durch etwas zurückgebildetes *Tropan* verunreinigt. In analoger Weise liefs sich auch bei der erschöpfenden Methylierung von ψ-Tropin regeneriertes ψ-Tropin nachweisen. Pt-Salz, $(C_9H_{17}NHCl)_2PtCl_4$, F. 191 bis 192° unter Zers., sll. in sd., swl. in k. W. Au-Salz, $C_9H_{17}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, aus der konz. alkoh. Lsg. auf Zusatz von Wasser sternförmige Aggregate zugespitzter Prismen, F. 77,5—78,5° unter bald darauffolgender Zers. Pikrat, $C_9H_{17}N \cdot C_6H_3O_7N_3$, lange, glänzende Nadeln, F. 157—158°. Chlorhydrat, Aggregat farbloser, hygroskopischer, mikroskopischer Nadeln, sll. in W. — *Jodmethylat*, $C_9H_{17}N \cdot CH_3J$. Aus A. farblose Nadeln, F. 236—240° unter Zers. — *Dimethylaminocykloheptan*, $C_9H_{19}N$ (l. c.). Farbloses, narkotisch riechendes Öl, fast unl. in W. Chlorhydrat, $C_9H_{19}N \cdot HCl$. Aus konz. alkoh. Lsg. mittels Ä. farblose Krystallblättchen und dünne Täfelchen, an der Luft sehr zerfliefslich. Au-Salz, glänzende Blättchen, zwl. in h., fast unl. in k. W. Pikrat, federartig gruppierte, matte Nadeln. — Das *Jodmethylat*, $C_9H_{19}N \cdot CH_3J$, farblose Prismen, F. gegen 260° unter Zers., gab bei Behandlung mit frisch gefälltem Ag_2O die Lsg. des Cykloheptyltrimethylammoniumhydroxyds, das bei der Destillation *Cyklohepten*, C_7H_{12}, liefert. Letzteres (0,85 g) wurde durch Digerieren mit Eg.-HJ in *Suberyljodid* übergeführt, dieses mit Silberacetat behandelt, mit Barytwasser verseift u. das entstandene *Suberol* mit BECKMANN'scher Chromsäuremischung oxydiert. Das so erhaltene Keton (0,15 g) wurde durch seine Eigenschaften, sowie durch die seines *Dibenzal*derivates und seines *Semicarbazons* als *Suberon* identifiziert. (LIEBIG's Ann. **317**. 267—307. 13/8. München. Chem. Lab. der kgl. Akad. der Wissenschaften.) ROTH.

Richard Willstätter, *III. Synthese des Tropans und Tropidins.* (Vergl. vorst. Ref. und Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 129; C. **1901**. I. 526). A. Synthese des Tropans. a. Aus Δ^4-Methyltropan (l. c.) mittels seiner Hydrochlorbase. Farbloses, leicht bewegliches Öl von intensivem narkotischen und süfslichen Geruch, mischbar mit Ä. Sein Chlorhydrat ist eine in W. u. A. sll. M., die mit $AuCl_3$ eine ölige Fällung, mit $PtCl_4$ ein Pt-Salz, $(C_9H_{18}NCl \cdot HCl)_2PtCl_4$, F. 168° unter Gasentw., liefert, das in zwei Formen (zugespitzte prismatische Krystalle u. annähernd rautenförmige Täfelchen) krystallisiert; swl. in k., sll. in w. konz. HCl. — *Tropanjodmethylat*, $C_7H_{12}N(CH_3)_2J$, krystallisiert, entgegen den früheren Angaben (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 724; C. **97**. I. 988) wasserfrei. — Das Au-Salz des synthetischen Tropans, $C_8H_{15}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, bildet aus A. dünne, längliche Krystallblätter, F. 234 bis 235° unter Zers. Das bereits von WILLSTÄTTER u. IGLAUER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1170; C. **1900**. I. 1164) beschriebene Pt-Salz des Tropans schm. bei mäfsig raschem Erhitzen bei 220—221° unter Zers. — Pikrat des Tropans, aus W. oder A. feine, goldgelbe Prismen, F. 280—281° unter Zers. — b. Aus Δ^3-Methyltropan. Dieses bildet mit HCl das nämliche *1-Dimethylamino-4-chlorcykloheptan*, wie das Δ^4-Methyltropan, und unterscheidet sich durch dieses Verhalten von dem Dimethylpiperidin, das nach MERLING (LIEBIG's Ann. **264**. 310) das Chloratom an den sekundär gebundenen Kohlenstoff treten läfst. Die aus der Hydrochlorbase des Δ^3-Methyltropans mittels $AuCl_3$ und $PtCl_4$ erhaltenen Salze erwiesen sich aber nicht identisch mit den entsprechenden Salzen der Δ^4-Base, doch sind die Verss. darüber noch im Gange. Au-Salz, $C_9H_{18}NCl \cdot HCl \cdot AuCl_3$, aus h. konz. HCl lange, starre Nadeln von unbestimmtem F., im Schmelzpunktsröhrchen sich erst bei 170—180° zers., sll. in h. A., swl. in k. W. — Pt-Salz, $(C_9H_{18}NCl \cdot HCl)_2PtCl_4$, aus h. konz. HCl sechsseitige Täfelchen, sowie zugespitzte Krystalle, bei 178° sich zers., und aus sd. A. feine, hellgelbe Nadeln. — Beim Abdampfen der äther. Lsg. der Hydrochlorbase im Wasserbade entsteht *Tropanchlormethylat*, und auch der bei längerem Erwärmen auf 100° nicht reagierende Anteil erfährt bei höherem Erhitzen über 200°

die intramolekulare Umlagerung. Das aus der stabilen Modifikation bereitete Platinsalz der cis-trans Hydrochlorbase, $(C_9H_{18}NCl \cdot HCl)_2PtCl_4$, schm. unter Zers. scharf bei 183°.

B. **Partielle Synthese des Tropidins** nach Merling (l. c.). Bezüglich der theoretischen diesbezüglichen Erörterungen sei auf das Original verwiesen. — Die Salze des dabei entstehenden Chlormethylats, Au-Salz und Pt-Salz, sind nach der krystallographischen Unters. des Pt-Salzes seitens Groth, Steinmetz u. Gossner als Gemenge von überwiegend *Isotropidinsalz* mit etwas *Tropidinsalz* anzusehen. Das reine Pt-Salz des *Tropidinchlormethylats* gehört nach Steinmetz dem rhombischen Krystallsystem an. — Die durch Dest. aus dem Chlormethylat der partiellen Synthese gewonnene *Base* wurde in Salze (Pikrat, Au-Salz, F. 204—205°, Pt-Salz) übergeführt, dabei zeigte besonders das Pt-Salz Unterschiede vom Tropidinplatinat, wahrscheinlich infolge starker Verunreinigungen.

C. **Synthese des Tropidins** aus Δ^4-Methyltropan mittels des Dibromids. Durch Eindampfen der äther. Lsg. der frei gemachten bromierten Base gewinnt man, zweckmäßig unter Zusatz von A., das *Bromtropanbrommethylat*, $C_9H_{17}NBr_2$, aus A. weiße Prismen, F. 296° unter Aufschäumen, neben anderen öligen Umwandlungsprodd. — *Bromtropanjodmethylat*, $C_9H_{17}NBrJ$, aus A. lange Prismen, gegen 200° sich dunkler färbend und bei ca. 262° unter Aufschäumen schm. — *(2-)Jodtropanjodmethylat*, $C_8H_{14}NJ \cdot CH_3J$, entsteht bei Einw. von Jod in Chlf. auf das in Chlf. gel. Δ^4-Methyltropan unter Kühlung u. Rührung mit der Turbine. Aus W. vierseitige Blättchen, F. 251—252° unter Zers., fast unl. in k., swl. in w. A. Das aus dem Bromtropanmethylammoniumbromid in alkal. Lsg. mittels KJ gewonnene synthetische *Tropidinjodmethylat*, $C_9H_{16}NJ$, wurde noch in der früher (l. c.) beschriebenen Weise identifiziert. — Die folgende Zusammenstellung giebt die Ausbeute an reinem Tropidin bei einer Gewinnung aus Suberon an:

$$\underset{70\,g}{C_7H_{12}O} \longrightarrow \underset{50\,g}{C_7H_{12}} \longrightarrow \underset{26{,}7\,g}{C_7H_{10}} \longrightarrow \underset{22{,}1\,g}{C_7H_8} \longrightarrow \underset{21\,g\ (roh)}{C_7H_9N(CH_3)_2} \longrightarrow$$

$$\underset{19{,}7\,g}{C_7H_{11}N(CH_3)_2} \longrightarrow \underset{13\,g}{C_7H_{11}BrN(CH_3)_2Br} \longrightarrow \underset{2{,}9\,g.}{C_7H_{10}N(CH_3)}$$

Das synthetische *Tropidin* (*Tropen*) wurde noch in das Pikrat, F. ca. 285°, Au-Salz, F. 205° unter Zers., und das Pt-Salz, $C_{16}H_{28}N_2Cl_6Pt$, F. 217°, übergeführt und die Identität des letzteren noch krystallographisch (Groth und Steinmetz) nachgewiesen. — Die Unters. über die Umwandlungsprodd. des Bromids der Δ^3-Base ist noch nicht abgeschlossen.

D. **Synthese des Isotropidins** (l. c.). *Isotropidinjodmethylat*, $C_9H_{16}NJ$, farblose, vierseitige Tafeln, oft in kochsalzähnlichen Formen, F. 293° unter Zers. **Salze des Isotropidinchlormethylats.** Au-Salz, $C_8H_{13}N \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$, aus A. goldgelbe, glänzende, lange Nadeln und sehr dünne Prismen, F. 255—257° unter Zers. Pt-Salz, $(C_8H_{13}N \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$. Aus W. lange Prismen, aus verd. Lsgg. flächenreiche, tafelförmige Krystalle, F. 234—235° unter Zers., die (Groth u. Steinmetz) dem monoklinen Krystallsystem angehören. (Liebig's Ann. **317**. 307—74. 13/8. München. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wissensch.) Roth.

Theodor Panzer, *Über ein gechlortes Casein und dessen Spaltung durch rauchende Salzsäure.* Habermann u. Ehrenfeld haben vor kurzem (s. S. 135) ein gechlortes Casein beschrieben, das sie durch Einw. von $KClO_3$ und HCl-Gas auf in Kalilauge gel. Casein erhielten, und das die Zus.: 43—44% C, 5,1—5,9% H u. 13,3—14% N besaß. Durch ein nur wenig abweichendes Verf. bekam Vf. ein Prod. von anderer Zus.: 1 kg Casein wurde in 4 kg 20%ig. HCl suspendiert und 450 g gepulvertes Kaliumchlorat in kleinen Portionen eingetragen. Das beim Verdünnen mit viel W.

ungel. zurückbleibende *Chlorcasein* hatte die Zus.: 47,05% C, 5,52% H, 12,40% N, 0,23% S und 0,81% P. Unl. in W., A., Ä., Chlf., Bzl., Eg., l. in Lauge, NH_3 und Alkalicarbonaten (unter CO_2-Entw.); die Lsgg. reagieren bei Verwendung geringer Mengen von Lauge sauer und werden durch SS. gefällt. Das Chlorcaseïn ist also eine S. Es wird durch Sättigung seiner Lsgg. mit $MgSO_4$ oder Halbsättigung mit $(NH_4)_2SO_4$ gefällt; A. fällt nur bei Ggw. von Neutralsalzen. Von den Alkaloidreagenzien fällt nur Kaliumwismutjodid. Das Chlorcaseïn giebt die Farbenrkk. der Eiweifskörper, aber nicht die Schwefelbleirk. und auch nicht die MILLON'sche Rk., wie dies ja auch bei allen anderen halogenierten Eiweifskörpern der Fall ist. Dem Chlorcaseïn fehlt also die Tyrosingruppe. Es ist übrigens vielleicht kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge gechlorter Caseosen, da die Chlorierung bei Ggw. von S. erfolgt, welche spaltend wirken könnte.

Spaltung des Chlorcaseïns durch Salzsäure. 200 g Chlorcaseïn wurden der Zers. durch 600 g reine, rauchende HCl (ohne Zusatz von Zinnchlorür) unterworfen. Neben den gewöhnlichen Prodd. der S.-Spaltung des Caseïns: Glutamin- und Asparaginsäure, Leucin, Arginin, Histidin, Lysin und Orthophosphorsäure — wurden noch erhalten:

1. geringe Mengen einer in Nadeln krystallisierenden, N-freien, in Ä. l. Substanz, die bei 88—90° C. sintert und bei 100—110° schm., und die ca. 62,8% Cl enthält; es liegt vielleicht ein Gemenge verschiedener gechlorter SS. vor, welche unter Ersatz der Aminogruppe und verschiedener H-Atome aus Aminosäuren, vor allem aus Tyrosin entstanden sein könnten; thatsächlich läfst sich aus Tyrosin bei der Behandlung mit HCl und $KClO_3$ gleichfalls eine in Nadeln krystallisierende, in Ä. l., sehr Cl-reiche S. gewinnen;

2. Cl-reiche, N-haltige Huminstoffe (Melanoidinsäuren);

3. teils in W. l., teils in Ä. l. Cl-haltige SS., deren Isolierung noch nicht gelungen ist.

Tyrosin fehlt dem Chlorcaseïn gänzlich. Die Chlorierung des Caseïns erfolgt also wahrscheinlich in der Weise, dafs einzelne Aminogruppen und H-Atome (vielleicht, z. B. im Tyrosin, auch (OH)-Gruppen) durch Cl ersetzt werden; namentlich findet die Chlorierung in den tyrosinliefernden Atomkomplexen statt. (Ztschr. physiol. Ch. **33**. 131—50. 7/8. [28/7.] Wien. Univ.-Lab. f. med. Chem.) BURIAN.

Emil Fischer, *Über die Hydrolyse des Caseïns durch Salzsäure.* Vf. hat das Verf., welches er vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 433; C. **1901**. I. 169) zur Scheidung und Reinigung von Aminosäuren angegeben hat, und welches auf der fraktionierten Dest. ihrer Ester beruht, mit Vorteil bei der Unters. der durch Hydrolyse des Caseïns entstehenden Aminosäuren angewendet. Es wurde dadurch unter den letzteren ein Körper aufgefunden, welcher bisher überhaupt noch nicht als Spaltungsprod. von Proteïnstoffen erhalten worden war, nämlich die *α-Pyrrolidincarbonsäure*, und zwar zum Teil in der bisher unbekannten aktiven l-Form; ferner wurde die B. einiger zwar schon bei der Hydrolyse anderer Eiweifskörper, aber noch nicht bei jener des Caseïns gefundener Aminosäuren auch bei dieser letzteren festgestellt: nämlich die B. von *Glykokoll*, *Aminovaleriansäure* und *Phenylalanin;* endlich wurde die Ggw. einiger weiterer, noch nicht näher untersuchter Aminosäuren wahrscheinlich gemacht (vgl. die vorläufige Anzeige Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 447; C. **1901**. I. 678).

Die Zers. des Caseïns wurde nach den Angaben von COHN (Ztschr. physiol. Ch. **22**. 170; C. **96**. II. 181) mit reiner konz. HCl ausgeführt, bei der weiteren Verarbeitung der Zers.-Fl. dagegen zunächst nach dem älteren Vorgange von HLASIWETZ und HABERMANN die Hauptmenge der Glutaminsäure als Chlorhydrat abgeschieden; die Ausbeute betrug 10% des angewandten Caseïns. Das Filtrat von der Glutaminsäure wurde dann zur Entfernung des W. unter vermindertem Druck zur Sirupdicke

eingedampft und hierauf behufs Veresterung der darin enthaltenen Aminosäuren mit absol. Alkohol ($1^1/_2$ l für 500 g Caseïn) durchgerührt und mit gasförmiger HCl gesättigt; zur Beseitigung des bei der Esterb. entstandenen W. wurde das Eindampfen unter vermindertem Druck, das Aufnehmen des Rückstandes in A. und das Sättigen mit HCl noch zweimal wiederholt. Aus den so erhaltenen Chlorhydraten der Aminosäureester wurden die freien Ester im wesentlichen nach dem vom Vf. früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 433; C. **1901**. I. 169) angegebenen Verf. dargestellt. Die Fl. wurde unter vermindertem Druck zum Sirup verdampft u. zu dem mit dem halben Vol. W. verd. Sirup unter starker Kühlung konz. wss. Natronlauge bis zur ungefähren Neutralisation der freien HCl zugefügt, u. dann eine konz. Lsg. von K_2CO_3 und reichlich Ä. zugesetzt. Der letztere nimmt beim Durchschütteln die gegen freies Alkali besonders empfindlichen Ester der Asparagin- u. Glutaminsäure auf und wird dann abgegossen. Hierauf wurde unter Erneuerung des Ä. und guter Kühlung mehr 33%ige Natronlauge und reichlich festes K_2CO_3 in verschiedenen Portionen zugegeben und nach jedem Zusatz sofort geschüttelt. Von den vereinigten äther. Auszügen wurde nach Trocknung mittels entwässerten Na_2SO_4 der Ä. abgedunstet und der Rückstand bei 8—15 mm Druck fraktioniert. Aus 1 kg Caseïn erhielt Vf. so durch mehrfache fraktionierte Dest. die folgenden acht Fraktionen: I. 40—55°: 14 g; II. 55—65°: 14 g; III. 65—80°: 25 g; IV. 80—85°: 165 g; V. 85—110°: 18 g; VI. 110—120°: 40 g; VII. 120—130°: 28 g; VIII. 130—160°: 8 g. Zur weiteren Trennung wurden die Ester verseift, u. zwar bei den ersten vier Fraktionen (bis 85°) mit W., bei der fünften bis achten Fraktion durch Erhitzen mit 20%ig. Barytwasser auf dem Wasserbade.

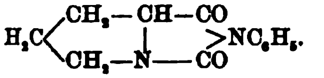
I. Fraktion. Enthielt noch zu $^2/_3$ A., ferner geringe Mengen *Glykokollester*, der als Chlorhydrat isoliert wurde u. vielleicht von einer Verunreinigung des Caseïns herrührte. Nach der Verseifung des Estergemisches dieser Fraktion krystallisierte beim Einengen der wss. Lsg. zunächst eine Substanz von der Zus. der *Aminovaleriansäure* aus; die Mutterlauge derselben lieferte einen Körper von der Zus. des *Alanins*.

II. Fraktion. Nach der Verseifung wurden die Aminosäuren ins Cu-Salz übergeführt, aus welchem *Aminovaleriansäure* erhalten wurde.

III. Fraktion. Auch hier wurde das durch die Verseifung erhaltene Aminosäuregemisch ins Cu-Salz übergeführt. Beim Einengen der Lsg. schied sich ein swl. Cu-Salz aus, dessen Zus. auf ein Gemenge ca. gleicher Teile *Leucin* u. *Aminovaleriansäure* deutete. Das Filtrat hinterliefs beim Verdampfen die ll. Cu-Salze, die mit absol. A. ausgekocht wurden, wobei ein Teil (*l-pyrrolidincarbonsaures Cu*, vgl. unten IV. Fraktion) in Lsg. ging. Die in A. unl. Cu-Salze lieferten nach der Zers. mit H_2S und Eindampfen der Fl. einen Rückstand, der mit absol. A. ausgekocht wurde. Ein Teil des Rückstandes (*razemische Pyrrolidincarbonsäure*, vgl. IV. Fraktion) ging dabei in Lsg., der unl. Teil bestand aus unreiner *Aminovaleriansäure*. Die letztere wurde behufs weiterer Charakterisierung durch 24stündiges Erhitzen mit Baryt auf 175° razemisiert und in alkal. Lsg. bei 0° mit Phenylisocyanat gekuppelt. — *Phenylisocyanatverb. der Aminovaleriansäure*. Glänzende, oft sechsseitige Blättchen aus 50%ig. Alkohol. F. 157—158°. Giebt beim Kochen mit 20%ig. HCl das *Anhydrid*, $CH_3-CH_2-CH_2-CH\langle\begin{matrix}NH-CO\\ CO\end{matrix}\rangle NC_6H_5$. Farblose, zu Büscheln gruppierte Nadeln aus W. F. 117°.

IV. Fraktion. Successives Eindampfen der durch Verseifung erhaltenen Aminosäurelsg. dieser Fraktion lieferte drei Krystallisationen, Zusatz von A. zum letzten Filtrat eine vierte Krystallisation. Alle diese (durch Umkrystallisieren in sieben Fraktionen zerlegten) Krystallisationen enthielten *Leucin*; da einige Fraktionen zwar die Zus. des Leucins, aber eine gröfsere spezifische Drehung, als das aktive Leucin,

zeigten, so mufs noch eine stärker drehende isomere Aminosäure anwesend sein. Gewisse Fraktionen enthielten neben Leucin noch *Aminovaleriansäure*; diese beiden SS. liefsen sich trotz der verschiedenen Löslichkeit ihrer Cu-Salze nicht durch Überführung in letztere trennen, da ihre Cu-Salze die Neigung haben, in molekularen Mengen zusammenzukrystallisieren; vielleicht handelt es sich um eine molekulare Verb. — Das wss.-alkoh. Filtrat von der letzten der oben erwähnten Krystallisationen wurde mit Kupferoxyd behandelt und die Cu-Salze mit absol. A. ausgelaugt, wobei ein Teil derselben in Lsg. ging. Der in A. unl. Anteil der Cu-Salze ergab nach Zers. mit H_2S und Eindampfen einen Rückstand, welcher zum Teil in h. absol. A. l. war; dieser in A. l. Teil der Aminosäuren bestand aus razemischer *α-Pyrrolidincarbonsäure*, welche vollständig das Verhalten der synthetischen α-Pyrrolidincarbonsäure zeigte (vgl. Willstätter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1160; C. **1900**. I. 1157 und E. Fischer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 458; C. **1901**. I. 251); der im Alkohol unlösliche Anteil der Aminosäuren enthielt Aminovaleriansäure und Leucin. — Das in A. l. Cu-Salz lieferte bei der Zerlegung mit H_2S (neben Aminovaleriansäure) *l-Pyrrolidincarbonsäure*. Flache Nadeln. F. 203—206°. In wss. Lösung $[\alpha]_D^{20} = -71{,}94$ bis $-77{,}40°$, in salzsaurer Lsg. $[\alpha]_D^{20} = -46{,}53°$, in alkalischer Lösung $[\alpha]_D^{20} = -83{,}48°$. Wird durch Baryt (fünfstündiges Erhitzen auf 140 bis 145°) in die racemische α-Pyrrolidincarbonsäure übergeführt und giebt, in alkalischer Lösung mit *Phenylisocyanat* unter dauerndem Schütteln versetzt, die *Verbindung*



Kleine Prismen aus w. A. oder Aceton, flache Nadeln aus W. Leicht l. in w. A. und Aceton, zwl. in W., wl. in Ä. F. 143° (gegen 118° bei der racemischen Verb.). — Die Gesamtmenge der (racemischen und aktiven) Pyrrolidincarbonsäure betrug 3,2 % des Caseïns. Wahrscheinlich stellt sie ein primäres Spaltungsprod. des letzteren dar; sie könnte zwar aus einem 1,4-Derivat der Valeriansäure durch Ringschlufs sekundär entstehen, es gelang aber weder aus Arginin, noch aus Ornithin (bezw. Ornithursäure) durch Behandlung mit rauchender HCl Pyrrolidincarbonsäure darzustellen; überdies entsteht bei der tryptischen Verdauung des Caseïns gleichfalls Pyrrolidincarbonsäure, was für deren Vorgebildetsein im Molekül spricht. Sie bildet sich auch bei der HCl-Spaltung des Fibrins. Die Pyrrolidincarbonsäure hat die Formel eines „Leuceïns".

V. Fraktion. Enthielt etwas Leucin u. andere nicht näher untersuchte Prodd.

VI. Fraktion. Bei der Verseifung dieser Fraktion mit Baryt schied sich *asparaginsaurer* Baryt ab; die Asparaginsäure war gröfseren Teiles racemisiert. Die Mutterlauge enthielt noch ll. Aminosäuren, die nicht näher untersucht sind.

VII. Fraktion. Neben Asparaginsäure, wenig Glutaminsäure u. anderen wahrscheinlich serinähnlichen Stoffen enthielt diese Fraktion *Phenylalanin*. Um den Ester des letzteren von den Estern der Asparagin- und Glutaminsäure, welche ungefähr den gleichen Kp. besitzen, zu trennen, wurde das Estergemisch mit W. geschüttelt, wobei nur der Phenylalaninester ungel. als Öl zurückbleibt. Aus diesem Öl wurde durch Verseifung mit Baryt ein noch unreines Gemenge von racemischem und aktivem (l)-Phenylalanin erhalten. Dasselbe wurde durch 48-stündiges Erhitzen mit der dreifachen Menge Baryt auf 155—160° vollständig racemisiert und lieferte dann eine Phenylisocyanatverb., welche ebenso, wie deren Anhydrid, mit den entsprechenden Verbb. des synthetischen Phenylalanins völlig übereinstimmte.

VIII. Fraktion. Enthielt gleichfalls noch Phenylalanin. Die Gesamtmenge des Phenylalanins betrug ca. 2½ % des Caseïns. — Bei der Oxydation von Phenylalanin mit H_2SO_4 und Kaliumbichromat tritt der Geruch des Phenylacetaldehyds auf, durch welchen sich noch 0,02 g Phenylalanin, in 2—3 ccm 25 %ig. H_2SO_4 gel.,

nachweisen lassen. (Ztschr. physiol. Ch. 33. 151—76. 7/8. [5/7.] Berlin. I. Chem. Univ.-Inst.) BURIAN.

Emil Fischer u. **Aladar Skita**, *Über das Fibroin der Seide.* Als Säurespaltungsprodukte des in h. W. unl. Hauptbestandteils der Seide, des Fibroins, wurden bisher gefunden: Tyrosin, eine Aminopropionsäure (wahrscheinlich α-Alanin) u. Glykokoll; für die beiden ersteren ist es zudem bis jetzt nicht entschieden, ob sie aktiv oder racemisch sind. Den Vff. ist es nun gelungen, nachzuweisen, daſs es sich hier um die aktiven Verbb., das gewöhnliche l-Tyrosin u. das d-Alanin, handelt, u. ferner aus dem noch nicht ganz aufgelösten Gemenge der Aminosäuren des Fibroins noch *l-Phenylalanin* und *l-Leucin* zu isolieren.

I. Darstellung des Fibroins. Technisch degommierte lombardische Seide wird in einem Porzellantopf mit der 25-fachen Menge W. im Autoklaven 3 Stdn. lang auf 117—120° erhitzt. Glasgefäſse sind nicht anwendbar, da die aus denselben in Lsg. gehenden Alkalispuren beim langen Kochen das Fibroin allmählich zerstören. Bei technisch degommierter Seide genügt zweimaliges, bei Rohseide dreimaliges Auskochen zur völligen Entfernung des Seidenleims.

II. Hydrolyse des Fibroins durch Schwefelsäure. Zur Darst. des Tyrosins aus dem Fibroin eignet sich am besten dessen Zers. mit verd. H_2SO_4 nach dem Verf. von WEYL. Die Ausbeute an Tyrosin betrug in einem Vers. der Vff. 10% des Ausgangsmaterials. Aus den Mutterlaugen des Tyrosins wurden durch Eindampfen u. Umkrystallisieren Alanin u. Glykokoll isoliert. Die Bestimmung der spezifischen Drehung des Tyrosins und Alanins in salzsaurer Lsg. ergab, daſs das gewöhnliche l-Tyrosin und das d-Alanin vorlag.

III. Hydrolyse des Fibroins durch Salzsäure und Trennung der Aminosäuren durch ihre Ester. 250 g Fibroin wurden mit 1 l HCl (D. 1,19) 5 Stdn. lang am Rückfluſskühler gekocht und die Lsg. unter vermindertem Druck eingedampft. Der zurückbleibende Sirup wurde mit $1^1/_2$ l absol. A. übergossen, mit gasförmiger HCl gesättigt u. auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde die alkoh. Lsg. mit einem Krystall von salzsaurem Glykokollester geimpft, worauf der gröſste Teil des vorhandenen salzsauren Glykokollesters beim Stehen im Eisschrank auskrystallisierte. Bei Wiederholung der ganzen Prozedur pflegt abermalige Krystallisation von salzsaurem Glykokollester zu erfolgen. — Die salzsauren, alkoh. Mutterlaugen wurden zur Darst. der freien Ester aus den Chlorhydraten in derselben Weise, wie beim Caseïn (s. vorst. Ref.) verarbeitet, und das so erhaltene Gemenge der Aminosäureester in sechs Fraktionen zerlegt: I. 43—53°: 70 g; II. 53—75°: 13 g; III. 75 bis 90°: 6 g; IV. 90—140°: 3 g; V. 140—160°: 3 g; VI. über 160°: 0,5 g.

I. Fraktion. Liefert bei der Verseifung mit W. neben etwas A. fast ausschlieſslich Alanin, und zwar d-Alanin. — II. Fraktion. Giebt bei der gleichen Behandlung noch etwas Alanin; Gesamtmenge des Alanins ca. 21% des Fibroins; daneben enthält diese Fraktion noch C-reichere Aminosäuren, die bisher nicht getrennt werden konnten. — III. Fraktion. Das durch Verseifung mit W. gewonnene Aminosäuregemenge wurde ins Cu-Salz übergeführt, die Lsg. abgedampft und der Rückstand mit W. ausgekocht. Es hinterblieb ungel. das Cu-Salz des *l-Leucins*, welches aber mit Racemkörper verunreinigt war. Deshalb wurden die Aminosäuren dieser Fraktion zunächst mittels Baryt vollständig racemisiert, u. dann das aus ihnen durch das Cu-Salz abgeschiedene u. durch H_2S regenerierte Leucin in seine Phenylisocyanatverb. und in sein Hydantoïn übergeführt. Beide Verbb. zeigten dasselbe Verhalten wie die entsprechenden Verbb. des synthetischen racemischen Leucins (α-Aminoisobutylessigsäure). Ausbeute an Leucin ca. 1—$1^1/_2$% des Fibroins. — Daneben enthält die Fraktion noch leichter l. Aminosäuren, wahrscheinlich eine Aminovaleriansäure. — IV. und V. Fraktion. Enthalten den in W. unl. (s. vorst. Ref.)

Ester des *l-Phenylalanins*, welches durch den bei der Oxydation mit H_2SO_4 und Kaliumdichromat auftretenden Geruch des Phenylacetaldehyds (s. vorst. Ref.) und durch die Überführung in die Phenylisocyanatverb. identifiziert wurde. Die Drehungsbestimmung der letzteren zeigte, dafs das l-Phenylalanin mit Racemkörper gemengt war, der wohl erst bei der Verarbeitung entstanden war. Ausbeute an Phenylalanin ca. 1—1½% des Fibroins. — In der vierten Fraktion sind überdies noch nicht vollständig getrennte andere Aminosäuren enthalten, darunter wahrscheinlich Serin. — VI. Fraktion. Enthält einen dem Phenyllaktimid (das bekanntlich beim Erhitzen des Phenylalaninesters entsteht) ähnlichen Körper.

IV. Verwandlung des d-Alanins in d-Milchsäure. So, wie das racemische Alanin bekanntlich in inaktive Milchsäure, läfst sich das d-Alanin in d-Milchsäure überführen. Eine Lsg. von 5 g d-Alanin in 50 ccm W. und der berechneten Menge HCl wurde unter Kühlung ganz allmählich mit Silbernitrit versetzt, bis im Laufe von 2 Tagen 9 g des letzteren eingetragen waren. Das unter vermindertem Druck verdampfte Filtrat wurde mehrmals mit Ä. ausgeschüttelt, der Ä. abdestilliert und der Rückstand ins Zn-Salz verwandelt. Die optische Bestimmung zeigte, dafs es sich um das Zn-Salz der d-Milchsäure (Fleischmilchsäure handelte. (Ztschr. physiol. Ch. **33**. 177—92. 7/8. [5/7.] Berlin. I. Chem. Univ.-Inst.) Burian.

Physiologische Chemie.

O. Hesse, *Lobarsäure und Usnetinsäure.* Vf. hat bereits früher (J. pr. Chem. [2] **62**. 459; C. **1901**. I. 185) nachgewiesen, dafs die Zopf'sche *Stereocaulsäure* mit *Usnetinsäure* identisch ist. Die Vermutung von Zopf, dafs die von Knop (C. **72**. 172) erhaltene *Lobarsäure* unreine *Usnetinsäure* sei, ist ebenfalls unhaltbar. Vf. zeigt durch eine Zusammenstellung der physikalischen und chemischen Eigenschaften beider SS. Auch die von Zopf in der Lobarsäure angenommene Beimengung von Atranorin ist nach Analysenbefund u. chemisches Verhalten ausgeschlossen. (J. pr. Chem. [2] **64**. 110—12. 24/7. [29/6.] Feuerbach b. Stuttgart.) Rassow.

Frederick B. Power, *Chemie der Rinde von Robinia Pseudacacia.* Die Rinde von Robinia Pseudacacia enthält neben anderen Bestandteilen ein giftiges, in seinem Charakter dem Ricin, Abrin u. Crotin ähnliches, jedoch schwächer wirkendes Proteïd, das *Robin*, über welches Vf. bereits früher (Pharm. Rundschau **1890**. 29) in Gemeinschaft mit Cambier berichtet hatte. — Zwecks Darst. des toxischen Proteïds wird ein k. bereiteter, konz., wss. Auszug der Rinde mit einer beträchtlichen Menge starkem A. versetzt, der entstehende voluminöse Nd. nach einigen Stunden abfiltriert, mit etwas A. gewaschen und im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. Man kann das Proteïd ferner in der Weise gewinnen, dafs man die grob gepulverte Rinde mit 10%ig. Kochsalzlsg. extrahiert, die Fl. mit Ammonsulfat sättigt, den Nd. dialysiert und das Filtrat mit A. fällt, doch wird während der Dialyse ein grofser Teil des Proteïds unl. Ausbeute 1,6% der Rinde. Das ausgefällte Proteïd l. sich selbst in noch feuchtem Zustande nicht mehr völlig in W., wird aber durch Zusatz von etwas Alkali l. gemacht. Eine über H_2SO_4 getrocknete Probe, gelblich braune Schuppen, enthielt 4,12; 3,74% Asche. Die Lsg. des Proteïds reagiert sauer, sie wird durch Mineralsäuren und, besonders wenn sie angesäuert ist, durch die gewöhnlichen Alkaloidreagenzien, ferner durch $FeCl_3$ und durch neutrales und basisches Bleiacetat gefällt. Das Proteïd koaguliert beim Erhitzen seiner Lsg. u. verliert dadurch seine toxischen Eigenschaften völlig. Es giebt die Biuret- u. Xanthoproteïnrk., ferner die Rk. von Millon, Molisch und Liebermann.

Das Robin liefert bei achtstündigem Erhitzen mit 25 ccm 5%ig. H_2SO_4 auf 100°

einen rechtsdrehenden, reduzierenden Zucker, in dem jedoch, da die Rk. von FENTON u. GOSTLING (Proceedings Chem. Soc. 17. 22; C. 1901. I. 679) negativ verlief, keine Ketohexose vorliegt. Es spaltet Amygdalin u. Kaliummyronat und bringt, wie das Labferment, Milch zum Gerinnen. Ob diese fermentative Wirkung eine Funktion des toxischen Proteïds ist, oder ob sie von einer anderen, mit ihm verbundenen Substanz herrührt, ist eine Frage, die zur Zeit noch nicht entschieden werden kann. — Das Robin gehört wahrscheinlich zu den Nukleoproteïden und scheint aus mehr als einem albuminoiden Körper zu bestehen, da eine Salzlsg. mehr Proteïd aus der Rinde auszieht, als reines W., u. das Robin durch vorsichtiges Erhitzen seiner Lsg. in Fraktionen von verschiedenem Koagulationspunkt getrennt werden kann. — Vf. bespricht sodann die Arbeiten von CARL LAU (Diss Rostock 1901), EHRLICH (Klin. Jahrb. 6. 315) und OGILVIE (Brit. Med. Journ. 1901. Mai) über die physiologische Wirkung des Robins. (Fortsetzung folgt.) (Pharm. Journ. 1901. 258—61. 17/8.)

DÜSTERBEHN.

J. Habermann, *Beiträge zur Kenntnis des Cigarrenrauches.* Vf. hat den Rauch von verschiedenen Cigarrensorten der österreichischen Tabakregie chemisch untersucht. Hierbei wurde — im Gegensatz zu allen bisherigen Unterss. — der Rauch der brennenden Cigarre nicht kontinuierlich, sondern (mittels einer eigenen, im Original durch eine Figur erläuterten Vorrichtung) intermittierend aspiriert, wie dies der Raucher zu thun pflegt. Vf. führt zunächst Bestimmungen des Asche-, Feuchtigkeits- u. Nikotingehaltes der zu den Rauchverss. verwendeten Cigarren an; diese Bestimmungen zeigen, dafs die österreichischen Cigarren ein und derselben Sorte eine dauernd gleichmäfsige Beschaffenheit besitzen; bei Cigarren verschiedener Sorten ist dagegen besonders der Wassergehalt recht verschieden.

Der Rauch aller Cigarrensorten enthielt H_2S; doch macht Vf. darauf aufmerksam, dafs es sich auch um $(NH_4)_2S$ gehandelt haben kann. *Cyanwasserstoff* fand Vf. — im Gegensatz zu THOMS (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 10. 19; C. 1900. I. 826) — im Cigarrenrauche niemals; doch ist der Cyanwasserstoff vielleicht im ersten (leeren) Kondensationsgefäfs der Versuchsanordnung des Vf.'s zurückgehalten worden. *Kohlenoxyd* war bei allen Cigarrensorten im Rauche anwesend, aber nur in geringer Menge (etwa $^1/_4$ der im Rauche vorhandenen CO_2). Neben CO u. CO_2 enthält der Rauch stets auch erhebliche Mengen unverbrauchten Luftsauerstoffs.

Hinsichtlich des Nikotingehaltes des Rauches weichen die Ergebnisse des Vf.'s von denen der bisherigen Untersucher stark ab. Zur Bestimmung des Nikotins im Rauche wurden die kondensierbaren Bestandteile des letzteren mittels Baumwolle verdichtet. Die entfettete Baumwolle ist nämlich ein ausgezeichnetes Mittel, um den Rauchteer fast vollständig zurückzuhalten. Die gebräunte Baumwolle wurde mit alkoh. Natronlauge getränkt u. im Extraktionsapp. mit viel Ä. ausgezogen; die weiteren Operationen erfolgten nach der Vorschrift von KISSLING. Die Bestimmungen ergaben, dafs die Summe des „Nikotin"gehaltes im Rauche u. in den unverrauchten Cigarrenstümpfen unter Umständen gröfser ist, als der ursprüngliche Nikotingehalt der Cigarre. Dies erklärt Vf. daraus, dafs aufser dem präformierten Nikotin noch andere mit Wasserdampf flüchtige Basen, die erst beim Verbrennen der Cigarre aus deren Eiweifsstoffen entstehen, im Rauche und in den mit Rauchteer durchtränkten Stümpfen vorhanden sind. Der im angesaugten Rauche allein vorhandene „Nikotin"gehalt ist aber stets erheblich kleiner als der Nikotingehalt der ganzen Cigarren. Die Stickstoffbasen im Rauche der vom Vf. untersuchten Cigarrensorten betragen nämlich (mit einer einzigen Ausnahme) stets nur 20—30% vom Nikotin der betreffenden Cigarrensorte. Diese Zahlen würden für das reine Nikotin des Cigarrenrauches noch niedriger ausfallen, da ja die Basen des Tabakrauches nach den obigen Ausführungen nicht blofs aus Nikotin bestehen. Die angeführten Prozentzahlen stehen in auffallendem Widerspruch zu den

herrschenden Anschauungen, wonach ca. 75°/₀ des Nikotins der Cigarren in den Rauch übergehen (vgl. z. B. THOMS, Ber. Dtsch. pharm. Ges. **10.** 19; C. **1901.** I. 826). Es ist aber dabei zu bedenken, dafs die bisherigen Untersucher die Gesamtmenge des Rauches verarbeiteten, da sie kontinuierlich aspirierten, während Vf. blofs etwa die Hälfte des Rauches untersuchte, da sein App., wie ein Raucher, intermittierend saugte.

Da bei allen vom Vf. untersuchten Sorten zum Verrauchen der Cigarren weniger O_2 verbraucht wird, als in dem gebildeten CO u. CO_2 zusammengenommen enthalten ist, so mufs das CO und ein Teil des CO_2 nicht durch Verbrennung, sondern durch trockene Dest. der Tabakbestandteile entstehen. Vf. fafst deshalb den Rauchprozefs als eine durch Verbrennung eines Teils der organischen Substanz eingeleitete und unterhaltene trockene Dest. der organischen SS., Nikotinsalze und Eiweifsstoffe des Tabaks auf. (Ztschr. physiol. Ch. **33.** 55—125. Brünn. Lab. für allgem. u. analyt. Chem. der k. k. techn. Hochschule.) BURIAN.

Paul Theodor Müller, *Über die Antihämolysine normaler Sera.* Eine Reihe von n. Seren vermag Kaninchenblut vor der hämolytischen Einw. des Entenblutserums zu schützen. Diese antihämolytischen Fähigkeiten treten vielfach erst nach Inaktivierung der gedachten Sera zu Tage. Jedoch enthalten mitunter schon die aktiven Sera die betreffenden Antihämolysine, und werden dieselben nur durch die gleichzeitige Ggw. von kaninchenblutlösenden Substanzen verdeckt. Die antihämolytische Kraft der untersuchten Sera beruht auf deren Fähigkeit, Komplement (nach EHRLICH's Hypothese) zu binden; eine direkte, resistenzvermehrende Einw. derselben auf die roten Blutkörperchen ist experimentell auszuschliefsen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. **29.** 860—73. Graz. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

N. Alberto Barbieri, *Versuch einer unmittelbaren Analyse des Nervengewebes.* Frisches Ochsenhirn, vom Blut und Bindegewebe befreit, wurde mit der dreifachen Gewichtsmenge W. verrieben und die M. durch Leinewand geprefst, bis eine gleichmäfsige, feine Emulsion gebildet war. Diese wurde 30—40 Minuten lang auf 45° erwärmt u. nach dem Erkalten mit Ä. behandelt. Es bildeten sich innerhalb 24 Stdn. zwei Schichten, eine graue obere u. eine weifsliche untere, welch letztere abgelassen wurde. Die obere Schicht wurde mit Ä. erschöpft, bis derselbe farblos blieb. Auf diese Weise erhielt Vf. drei Gruppen von Verbb., die in Ä. l.; die in ätherhaltigem W. l. und die in beiden Lösungsmitteln unl. Jede der drei Gruppen wurde vom Vf. weiter untersucht. Der Gang der Unters. und die Resultate derselben lassen sich nicht kurz zusammenfassen, die Wiedergabe derselben in Form eines kurzen Referates ist daher nicht gut möglich, weshalb wegen der Einzelheiten auf das Original verwiesen werden mufs. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133.** 344—46. [5/8.*].) DÜSTERB.

G. Perrier, *Analyse von Darmsteinen.* Dieselben stellten weifse u. bräunliche, in W. unl. Körnchen vor, in denen man mkr. Krystalle von Ammoniummagnesiumphosphat wahrnehmen konnte, sowie kleine Kieselfragmente, pflanzliche Zellen und kleine opake, amorphe MM., welche sich (ähnlich wie eingetrockneter Schleim) unter der Einw. von Essigsäure aufhellten. Die Darmsteine enthielten 16,25°/₀ W., 62,05°/₀ Mineralstoffe u. 21,7°/₀ organ. Substanz. Die in HCl l. Mineralstoffe enthielten:

$NH_4 \cdot MgPO_4$	$Mg_3(PO_4)_2$	$Ca_3(PO_4)_2$	$CaCO_3$	$MgCO_3$	Fe, Na, H_2SO_4
4,9	2,8	47,2	7,95	Spur	Spuren

Der in HCl unl. Anteil bestand aus SiO_2 (0,218°/₀). Die organ. Stoffe setzten sich zusammen aus: 0,96°/₀ äth. Extrakt (Fette, Cholesterin), 2,08°/₀ Fettsäuren (als Kalkseifen), 0,77°/₀ eiweifsartigen Körpern u. 10,6°/₀ anderen organ. Stoffen (Urobilin, Cellulose etc.). Gallenfarbstoffe waren nicht nachweisbar, was darauf schliefsen läfst,

dafs diese Steinchen im Darm selbst gebildet worden sind. (J. Pharm. Chim. [6] **14**. 107—11. 1/8. [3/7.*] Pharmaz. Gesellsch.) PROSKAUER.

P. Hoffmann, *Über den Eisengehalt des Hühnereies, sowie Versuche über Anreicherung des Eisens im Ei nach Fütterung mit Hämogallol und Ferrohämol.* Der Eisengehalt des Dotters von Hühnereiern wird recht verschieden angegeben. Vf. hat im Durchschnitt von zehn Bestimmungen in 100 g Eidotter 12,065 mg Fe_2O_3 gefunden, im Ei ohne Schale 1,81 mg Fe_2O_3. Nach Darreichung eisenhaltiger Präparate ergab sich, dafs das Eisen des Hämogallols, zum Teil auch des Ferrohämols eine Aufspeicherung im Ei über die Normalzahl hinaus erfährt, dafs aber äufsere Verhältnisse, z. B. das Futter, starke Störungen bewirken können. Anscheinend wirkt das eisenärmere Hämogallol günstiger als das Ferrohämol. Die Hämogalloleier hatten im Durchschnitt von zehn Analysen in 100 g Dotter 15,268 mg Fe_2O_3. Es ist nicht wahrscheinlich, dafs die Menge des Eisens im Ei noch wesentlich stärker vermehrt werden kann, als es in den vorliegenden Verss. der Fall war. Durch mkr. Unters. konnte leicht nachgewiesen werden, dafs die zum Eierstock führenden Lymphwege von Eisen strotzten. Wenn dennoch nicht mehr vom Ei aufgenommen wurde, so mufs die Natur Vorkehrungen besitzen, das überschüssig dem Eierstock zugeführte Eisen nicht ins Ei gelangen zu lassen. Beim Verfüttern von *Cuprohämol* ging kein Kupfer ins Ei über. Dies Verhalten ist also analog dem bei Quecksilberdarreichung nach RICCI (Arch. Ital. de Biol. **28**. 217). (Z. anal. Ch. **40**. 450—59. Juli. Inst. f. Pharmak. u. physiol. Chem. zu Rostock. Dir. Prof. KOBERT.) WOY.

Martin Jacoby, *Über das erste Auftreten der Aldehydase beim Säugerembryonen.* Bezüglich des ersten Auftretens von Oxydationsfermenten, die Salicylaldehyd in Salicylsäure überzuführen vermögen, bei Embryonen hat Vf. die folgenden Beobachtungen gemacht. Bei (im ganzen 22) Schweineembryonen von höchstens 3 cm Länge, also bei Embryonen, bei welchen bereits die erste Anlage des knöchernen Skelettes vorhanden ist, liefs sich keine Spur einer solchen Aldehydase nachweisen. Bei Embryonen von 9 cm Länge und darüber fand sich dagegen in den verschiedensten Entwickelungsstadien sowohl bei der Unters. der ganzen Embryonen, als auch bei jener der isolierten Lebern deutlich Aldehydase. (Ztschr. physiol. Ch. **33**. 128—30. 7/8. [15/7.] Heidelberg. Pharmakologisches Inst.) BURIAN.

Hensay, *Über die Speichelverdauung der Kohlehydrate im Magen.* Es fehlen bisher Angaben darüber, wie viel von den Kohlehydraten, die in einer unserer gewöhnlichen Nahrungsaufnahme entsprechenden Weise genommen werden, verarbeitet sind, wenn sie den Magen verlassen, d. h. in den Wirkungsbereich des Pankreas treten. Vf. bestimmte, um sich ein Urteil über die im Mund u. Magen des Menschen stattfindende Amylolyse zu verschaffen, eine gewisse Zeit nach einer kohlehydratreichen Mahlzeit im Mageninhalt das Verhältnis der gel. zu den ungel. Kohlehydraten. Die Versuchspersonen waren Mädchen von 18—24 Jahren mit normaler Verdauung. Dabei wurden grofse Mengen und jedenfalls gröfsere Mengen von Stärke, als zu erwarten stand, durch Speichelwirkung gel. gefunden. Von den gel. Kohlehydraten bestand über die Hälfte, sogar bis zu $^2/_3$, aus Maltose u. aus der Maltose sehr nahestehenden, durch 80%igen A. nicht mehr fällbaren Dextrinen. Dextrose konnte Vf. darunter nicht auffinden. — Die wichtigste Aufgabe des Speichels liegt nicht auf physikalischem Gebiete, und seine chemische Funktion ist nicht nur nicht unwesentlich, sondern ganz hervorragend wichtig.

Die experimentell angestrebte Beantwortung der Frage, ob und welche Mengen von den gel. Kohlehydraten von der Magenwand resorbiert werden, konnte — unter Anwendung eines modifizierten MERING'schen Verf. über die Resorptionsverhältnisse von Zucker — noch nicht entschieden werden, da sich schliefslich nach Genufs einer

Mischung von Butter u. Stärke weniger Fett im Verhältnis zu Kohlehydraten fand, als erwartet werden mufste. (Münch. med. Wchschr. 48. 1208—10. 23/7. Mainz. Lab. d. med. Klin. Würzburg.) PROSKAUER.

Otto Cohnheim, *Versuche über Resorption, Verdauung und Stoffwechsel von Echinodermen.* Vf. hat bei den Echinodermen Holothuria tubulosa, Sphärechinus granularis und Astropecten aurantiacus Unterss. über die Resorption im Darmkanal, die Verdauungsfermente und den Stoffwechsel angestellt. Zu Resorptionsverss. eignen sich die genannten Objekte vor allem deshalb, weil bei denselben eine grofse Unabhängigkeit des Darmtraktes von dem übrigen Organismus besteht, und weil keine Zirkulation vorhanden ist, durch welche bei den höheren Tieren die gel. und resorbierten Stoffe sogleich fortgeführt werden. Diese letzteren können bei den Echinodermen vom Darmkanal zum übrigen Körper nur durch die Leibeshöhle hindurch gelangen, einen mit Fl. gefüllten Hohlraum, durch welchen der Darm frei hindurchzieht. Die Leibeshöhlenflüssigkeit besteht nach dem Vf. fast aus reinem Seewasser und enthält nur Spuren von organischer Substanz; trotzdem ist ihr N-Gehalt entschieden höher als jener des Seewassers.

Bei der Stoffaufnahme durch den Darm der Holothurien sind ganz so, wie bei jener durch den Darm der höheren Tiere zwei Prozesse zu unterscheiden: Die eigentliche Resorption des W. und die Diffusion. Aus den isolierten und in Seewasser gelegten überlebenden Holothuriendärmen verschwanden wss. Fll. — auch dem Seewasser isotonische Lsgg. — allmählich, so dafs die ersteren in zwei Tagen leer waren. Wurden die Därme mit Lsgg. von Zucker in Seewasser beschickt, so wurde die Fl. bei niedriger Zuckerkonzentration (bis zu ca. 7,5% Dextrose) resorbiert; bei höheren Konzentrationen (über 10% Dextrose) dagegen traten die gewöhnlichen Osmoseerscheinungen in den Vordergrund, es fand Fl.-Aufnahme ins Darmlumen statt. Wurde der Darm durch Erstickung, Chlf. oder NaF abgetötet, so fand keine Resorption statt, während die osmotischen Vorgänge ungehindert abliefen. — Am lebenden Wirbeltierdarm besteht bekanntlich hinsichtlich der Diffusion „Seitigkeit", indem Salze nur in der Richtung vom Darmlumen nach der Blutbahn, nicht in umgekehrter Richtung durch die Darmwand treten können. Am Holothuriendarm fand sich diese Eigentümlichkeit nicht; wurde dem Aufsenwasser NaJ oder Zucker zugesetzt, während sich im Darm reines Seewasser befand, so traten in das letztere die genannten Stoffe über. Dasselbe gilt auch für die ganzen unversehrten Tiere: ebenso, wie einige Zeit nach der Einfuhr von Dextrose in den Darm sich Dextrose in der Leibeshöhlenflüssigkeit nachweisen liefs, fand sich umgekehrt nach Einbringung von Dextrose in die Leibeshöhle wiederum im Darminhalte Dextrose. — Bei den Seeigeln bestehen ähnliche Verhältnisse.

Aus den Därmen der Holothurien, Seeigel und Seesterne liefsen sich ein diastatisches und ein invertierendes Enzym durch W. ausziehen; auch der wss. Darminhalt hungernder Holothurien enthält beide Enzyme. Das diastatische Ferment dient den Tieren offenbar zur Verdauung der Stärke ihrer pflanzlichen Nahrung, das invertierende Enzym dagegen vielleicht zur Spaltung eines Kohlehydrats, welches sich nach dem Vf. in vielen süfs schmeckenden Muscheln des Golfes von Neapel findet. Dies Kohlehydrat läfst sich aus den Muscheln (von den Gattungen Tapes, Pecten und Eytherea) mit 5%iger Kalilauge ausziehen; die alkal. Auszüge reduzieren nicht direkt, wohl aber nach dem Kochen mit SS. oder nach Zusatz von Holothurien — oder Seesterndärmen. Die Reindarst. des Kohlehydrats gelang nicht. Das diastatische u. das invertierende Enzym des Echinodermendarmes ist gelegentlich auch in der Leibeshöhlenflüssigkeit vorhanden, obzwar die letztere stets nur Spuren organischer Sustanz enthält (vergl. oben). — Ein proteolytisches Enzym wurde bei den Echinodermen nicht gefunden.

Verss., den anscheinend sehr geringfügigen N-Stoffwechsel der Echinodermen aufzuklären, führten zu keinem entscheidenden Resultate. Dagegen zeigte die Untersuchung der CO_2-Ausscheidung von Holothurien, daſs deren CO_2-Produktion nur ca. $^1/_{30}$ von jener gleichschwerer Frösche beträgt; dies erklärt sich zum Teil daraus, daſs die mit Seewasser gefüllte Leibeshöhle einen groſsen Anteil des Gewichtes dieser Tiere ausmacht. Kleine Holothurien bilden übrigens relativ mehr CO_2 als groſse, ähnlich wie dies auch bei den homocothermen Tieren der Fall ist. Auch die isolierten überlebenden Holothuriendärme bilden CO_2, thätige, d. h. verdauende Därme mehr als ruhende. (Ztschr. physiol. Ch. **33**. 9—54. 7/8. Neapel. Physiol. Lab. der zoolog. Station.) Burian.

Martin Jacoby, *Über die Autolyse der Lunge.* Bei der Digestion feingehackter frischer Schweinelunge in Toluolwasser im Brütschrank nimmt der Eiweiſsgehalt des Gemisches ab: während der N der durch $ZnSO_4$ aussalzbaren Stoffe bei der sofortigen Unters. des frischen Lungenbreies 95,39 %, resp. 94,34 % des Gesamt-N ausmachte, betrug derselbe nach 10-, resp. 20-tägiger Digestion nur 75,00 %, resp. 71,33 % des Gesamt-N. Dagegen nimmt der durch MgO austreibbare N durch die Digestion zu; ferner läſst sich nach der letzteren Leucin und Tyrosin in dem Gemische nachweisen, während frischer Lungenbrei diese Stoffe nicht enthält. (Ztschr. physiol. Ch. **33**. 126—27. 7/8. [15/7.] Heidelberg. Pharmakolog. Inst.) Burian.

Gärungschemie und Bakteriologie.

A. Wróblewski, *Über den Buchner'schen Hefepreſssaft.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3218; C. **99**. I. 500.) Der Buchner'sche *Hefepreſssaft* sollte dem Vf. zur Darst. des *Invertins* dienen. Vf. führte dabei eine Unters. des Saftes aus, die die Befunde von Buchner zum gröſsten Teil bestätigt hat.

1. Über die Fermentation ohne Hefezellen. Bei der Auspressung des Saftes aus mit Seesand und Kieselguhr verriebener Hefe muſs der Druck sehr allmählich gesteigert werden. Die bei niederem Druck (bis 40 kg auf den qcm ausflieſsenden Anteile sind die dunkelsten und am stärksten opalisierenden; sie bilden die Hauptmenge und vergären am stärksten. Der Saft ist eine dickliche, ziemlich klebrige Fl. von aromatischem, hefeartigem Geruch; er ist braungelb, graublau fluoreszierend; er schmeckt süſslich, zusammenziehend, scharf, gewürzähnlich. Enthält erhebliche Mengen Kieselsäure (aus dem Kieselguhr?). Optisch inaktiv oder schwach rechtsdrehend (durch Glykogen?). Die Selbstgärung ist unwesentlich. Rohrzucker wird meist gut vergoren. Zur genauen Unters. diente der Saft von Reinkulturhefe der Brauerei-Akademie zu Wien. Filtration durch Berkefeld- oder Sandsteinfilter mindert die Gärkraft des Saftes; durch Chamberland-Kerzen filtriert, wird er unwirksam. Stärkekörner greift er nicht an; Stärkekleister, lösliche Stärke und Glykogen werden vergoren, Araban nicht.

2. Eigenschaften der Zymase. *Zymase* ist kein l. Enzym, sondern eine wl. kolloidale Substanz. Bei der Gärung mit frischer Hefe tritt sie nicht in die Zuckerlsg., sondern diese dringt in die Zellen und wird innerhalb vergoren. Das Filtrat (durch Sandsteinfilter) einer in voller Gärung befindlichen Fl. zeigte keine Gärung mehr. Alkohol u. CO_2 sind also echte Exkrete der Hefezelle. *Neutralsalze*, dem Hefesaft und Rohrzucker zugesetzt, wirken unter 0,5 % gärungssteigernd, aber schon bei 1 % hemmend, und bei 2,5 % heben sie die Gärung auf. *Salzsäure* und *Essigsäure* mindern die Gärung schon bei 0,05 % und verhindern sie bei etwas gröſserem Zusatz ganz. *Natronlauge* in Spuren (0,02—0,03 %) vermehrten die Gärung, über 0,1 % wirkt sie schwächend u. bei 0,2 % aufhebend; zugleich entsteht ein schleimiger,

hauptsächlich aus Phosphaten bestehender Nd. *Phosphorsaure Salze* steigern die Gärung sehr erheblich (auf das Drei- bis Vierfache), das Optimum liegt bei Na_2HPO_4 bei 1,25 %, bei NaH_2PO_4 bei 1 %, ein neutrales Gemisch beider hat die beste Wirkung, u. zwar bei 2 %. Die gärungshemmende Wirkung der Alkalien u. SS. kann durch Phosphatzusatz aufgehoben und sogar in das Gegenteil verwandelt werden. Die amphoterisch reagierenden Phosphate wirken auf Zymase und andere tierische und pflanzliche Säfte schützend; sie neutralisieren einen schädlichen Überschuſs von Basis oder Säure; sie dienen auch in den lebenden Zellen zur Konservierung des Protoplasmas.

Verdünnung des Hefesaftes hindert die Wirkung der Zymase; zehnfache Verdünnung hebt sie auf; der Zusatz von Phosphatlsg. statt W. mindert die Schädigung, beseitigt sie aber nicht. *Formalin* wirkt schon in Mengen von 0,05 % schädlich, während nach Macfadyen, Morris u. Rowland (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2770) 0,0005 % günstig sind. *Hydroxylaminchlorhydrat* ist von verhältnismäſsig geringer Wirkung, von stärkerer auf lebende Hefe. *Natriumnitrit* liefert mit Hefesaft und Rohrzucker eine starke Gasentw., die bei stärkerem Nitritzusatz (von 0,25 % ab) aus fast reinem Stickstoff besteht. Hefepreſssaft wirkt also denitrifizierend; diese Wirkung wird durch die in ihm vorhandenen Amidosäuren und Ammonsalze verstärkt. Die Denitrifaktion durch den Hefesaft ist eine rein chemische Rk., die auch nach dem Kochen des Saftes noch eintritt. Vf. vermutet, daſs auch die Wirkung der Denitrifikationsbakterien im Ackerboden eine rein chemische und keine Lebensäuſserung ist. Hefezellen werden durch Spuren $NaNO_2$ (0,007 %) zur Fermentation angeregt, durch etwas gröſsere Mengen (0,035 %) aber schon behindert. *Salpetrige S.*, HCl + $NaNO_2$, schädigt die Gärung in viel höherem Maſse als $NaNO_2$ oder HCl allein. *Alkoholzusatz* mindert die Gärung bei 10 %, verhindert sie bei 15 % und erzeugt einen voluminösen Nd. bei 20 %. *Glycerin* ist erst bei hohen Konzentrationen (25 %) von Einfluſs.

Zymase ist ein kolloidaler Körper, der im Hefepreſssaft in stark gequollenem Zustand („Pseudolösung“) ist, wie manche Pflanzenschleime; sie gerinnt bei 40°; das Optimum ihrer Wirkung ist bei 30°. Die Wirkung wird durch SS., Basen, Salze, Formalin, Nitrite, A. u. W. beeinfluſst. Vf. teilt die *Katalysatoren* in drei Gruppen: 1. Einfach gebaute Körper (SS., manche Metalle), die auf ganze Gruppen von Verbb. gleich wirken; 2. Enzyme von spezifischer Wirkung; 3. protoplasmaartige Fermente. Zymase gehört zur dritten Art und steht den morphologischen Bestandteilen des Protoplasmas nahe.

3. Über das Invertin. Invertin vermag aus den Hefezellen zu diffundieren; das Filtrat einer in Gärung befindlichen Rohrzuckerlsg., das nicht weiter gärt, wird weiter invertiert; die Hauptwirkung findet aber innerhalb der Zellen statt. Invertin diffundiert langsam durch Pergamentpapier. Die Quantität des Invertins im Zellsaft und in Fällungsprodd. wurde durch zweistündige Einw. auf verd. Zuckerlsg. und Ermittelung der Verminderung der Rechtsdrehung der Fl. bestimmt. Invertin läſst sich nicht durch Ammonsulfat aussalzen; die aus Hefesaft damit erzielten Ndd. invertieren zwar schwach, aber nur weil die ausfallenden Eiweiſsstoffe etwas Invertin mitreiſsen. Invertin gehört daher zu den Peptonen oder den Proteosen. Auch durch Essigsäure wird es nicht gefällt, dagegen durch A. Darst. von Rohinvertin: man fällt Hefepreſssaft erst mit $^1/_3$ Vol. A. oder dem gleichen Vol. Essigsäure von 2 % vor u. das Filtrat des schleimigen Nd. mit $^1/_2$ Vol. A. Das so ausfallende Rohinvertin ist sehr unrein. Es enthält immer im Kohlehydrat lösliches *Mannosan* („*Hefegummi*“ von Salkowski, Ztschr. physiol. Ch. **31**. 315; C. **1901**. I. 263; vgl. dazu Osborne, Ztschr. physiol. Ch. **28**. 399). Diese Verb. reduziert erst nach dem Aufkochen mit Salzsäure Fehling'sche Lsg., wird durch Bleiacetat gefällt, durch Ammonsulfat aus-

gesalzen, giebt keine Jodrk., mit Phloroglucin und Salzsäure nur Braunfärbung; dialysiert schwer.

Chemische Eigenschaften des Invertins. Die invertierende Kraft wird durch etwas Essigsäure erhöht; Salzsäure schädigt sie schon bei 0,14 % und Natronlauge bei 0,1 %. Verdünnung mit W. setzt die Wirkung herab, A. verhindert sie, größere Mengen Neutralsalze und alkal. Phosphate schaden der Inversion, saure befördern sie. Invertin wird weder von dem proteolytischen Enzym des Prefssaftes, noch von Trypsin zers. Es hat ein kleineres Mol. als die Diastase und ist leichter l. und schwerer fällbar; es hat den Charakter eines Peptons und einer S. (vgl. dagegen Osborne und Salkowski a. a. O.). Es wirkt auf Invertzucker etwas revergierend.

4. Die chemische Zus. des Hefeprefssaftes. Über die durch Ammonsulfat fällbaren *Eiweifsstoffe* vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3218; C. **99**. I. 500. Von *Enzymen* findet sich Invertin und ein proteolytisches Enzym, welches Fibrin ähnlich wie Trypsin verdaut. Oxydasen konnte Vf. nicht auffinden, dagegen hat der Saft stark reduzierende Wirkung; er enthält ferner ein Maltose spaltendes Enzym *(Maltase)*, Enzyme die Glykogen, Stärke und Cellulose zerlegen und eins, das Nukleoalbumine koaguliert. Außer Phosphaten der alkal. Erden (durch Natronlauge fällbar), enthält der Saft eine *gepaarte Phosphorsäure*, die in krystallähnlichen, kleinen Blättchen erhalten wurde; sie giebt keine Peptonrkk., ist in W. und verd. A. wl., in verdd. SS. ll. Der Saft enthält ferner Glycerin, Lecithin und Xanthinkörper. Bei der Dest. mit Phosphorsäure geht in das Destillat Ameisensäure über. Die Extraktion des Saftes mit Ä. erfolgte im App. Fig. 40. Der Kolben *a* enthält Ä., dessen Dämpfe in der Birne *b* durch den Saft *d* treten, sich teils hier, teils in *c* kondensieren und durch *f* abfließen; der im Kühler verdichtete Anteil wird mittels des Rohres *e* auch durch den Saft geleitet. Das äth. Extrakt des von Proteïn befreiten Saftes bestand aus Fetten, Cholesterin und einer in Nadeln krystallisierenden Substanz. Der Prefssaft ist also ein sehr kompliziertes Gemenge verschiedenartigster Substanzen, die sich gegenseitig lösen und aufeinander chemisch einwirken.

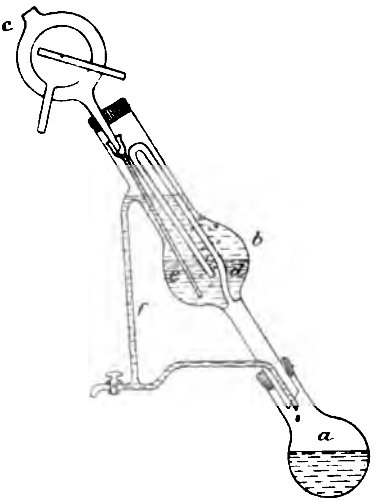


Fig. 40.

5. Über das Material, aus welchem der Hefesaft erhalten wurde, d. h. über die lebenden Hefezellen; in Verb. damit einige Bemerkungen über die lebende Materie im allgemeinen. Die Hefezellen enthalten noch zahlreiche Substanzen, die nicht in den Saft übergehen. Vf. nimmt an, daß die verschiedenen Enzyme in der Zelle in einem inaktiven, enzymogenen Zustand sind. Das Protoplasma der Zellen besteht aus einem dicklichen Anteil, der ein Gerüst bildet, welches von Bläschen und Kanälen des dünnflüssigen Anteils durchdrungen ist. In diesem fl. Teile sind u. a. die Enzymogene gelöst und werden nach Bedürfnis an verschiedenen Stellen des Gerüstes abgelagert, ohne auf einander zers. wirken zu können; dagegen werden die durch den Flüssigkeitsstrom transportierten l. Substanzen, wie z. B. Zucker, invertiert und vergoren. Mit diesem chemischen Bau des Proto-

plasmas bringt Vf. den morphologischen Bau in Zusammenhang; er nimmt sogar den chemischen Bau als Grundlage der Gestaltungen an. Ausgehend von den Berechnungen von VAN DER WAALS und von LOBRY DE BRUYN (Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**. 251; C. **1901**. I. 160) über die Gröfse der komplizierteren Moleküle, wie z. B. der Stärke, führt Vf. aus, dafs die Dimensionen der feinsten morphologischen Gebilde, die eben noch sichtbar sind, in eine ähnliche Gröfsenordnung fallen und daher von den Formen der Moleküle und besonders der Molekülkonglomerate bestimmt werden. Für die lebende Materie charakteristisch ist, dafs sie bei bestimmten Temperaturen abgetötet wird; die Eiweifsstoffe koagulieren, die Enzyme werden unwirksam; nahe der Abtötungstemperatur liegt eine Temperatur von verstärkter Wirksamkeit. Diese „Erregbarkeit" zeigt sich auch bei Ggw. geringer Mengen chemischer Agenzien, von denen ein Überschufs ebenfalls tötet. Ähnliche Verhältnisse findet man aber auch bei anorganischen Fermenten. Der Begriff „*Leben*" ist eine Summe sehr verschiedener Erscheinungen; die Hauptkomponenten sind die äufsere Gestaltung der Organismen, die morphotischen Formen des Protoplasmas, die Atmung, Stoffwechsel, Empfindlichkeit gegen Temperatur und chemische Reagenzien u. v. a. Jede dieser Erscheinungen für sich ist noch nicht Leben, sondern kann sogar temporär ausgeschaltet werden. Der molekulare Bau des Protoplasmas, d. h. die Art, wie sich aus den chemischen Molekülen die elementarsten Organe aufbauen, scheint das charakteristischste Merkmal des Lebensbegriffes zu sein.

Vf. giebt schliefslich eine Zusammenstellung der Litteratur über Hefeprefssaft. (J. pr. Chem. [2] **64**. 1—70. 24/7. [10/4.].) RASSOW.

C. **Eijkman**, *Über Enzyme bei Bakterien und Schimmelpilzen.* Bei den vorliegenden Unterss. über die von den Mikroorganismen ausgeschiedenen, also extracellular wirksamen Enzyme wurde die Eigenschaft des Agarnährbodens verwertet, Stoffe in wss. Lsg. relativ schnell und leicht in sich hineindiffundieren zu lassen. Auf dieser Thatsache beruht die Verfärbung des Agars durch farbstoffbildende Mikroben, die auxanographische Methode BEIJERINK's behufs Feststellung der Wachstumsenergie von Mikroorganismen und das „Diffusionsverfahren" von WIJSMAN zum Nachweis von zwei stärkeabspaltenden Enzymen im Malzextrakt.

Die Verss. erstreckten sich auf caseïnspaltende, hämolytische, amylolytische oder diastatische und fettspaltende (Lipasen) Enzyme. — Die Caseïn spaltenden Enzyme wurden auf Milchagar geprüft. Diejenigen Bakterien, welche Gelatine verflüssigten, vermochten auch Milchagar aufzuhellen, ein Vorgang, der auf Peptonisierung des Caseïns beruht. Da auch die Ausbreitungsgebiete bei der Gelatineverflüssigung und Milchagaraufhellung sich genau decken, so schliefst Vf. daraus, dafs es sich bei beiden Vorgängen um das nämliche Enzym handelt. Der Milchagar ist ein geeignetes Mittel, die peptonisierenden von den nicht peptonisierenden Mikroben zu unterscheiden; man bereitet ihn zu diesem Zwecke durch Vermischen von sterilisierter Magermilch mit 2%igem Bouillon- oder Salzwasseragar im Verhältnis von 1 : 3 bis 1 : 6 kurz vor seinem Gebrauche. — Die hämolytischen Enzyme lassen sich auf Blutagar nachweisen, auf welchem sie einen hellen Hof erzeugen. Zu den diese Enzyme produzierenden Mikroben gehören die Cholerabacillen. Es scheint, als ob das tryptische und das hämolytische Enzym nicht identisch sind, möglich auch, dafs es sich hier um tryptische Enzyme von verschiedenen Eigenschaften handelt. — Amylolytische Enzyme werden nach WENT auf der Stärkeagarplatte (Amylum oryzae oder maranthae) erkannt, die bei Ggw. von jenen ebenfalls sich aufhellt und zugleich einsenkt. Kräftig erzeugen diese Erscheinung Milzbrand-, Cholerabacillen, Metschnikoffvibrionen, weniger kräftig Diphtherie- und Dysenteriebacillen. Die einzelnen Colistämme verhielten sich dabei nicht gleich. Von Saprophyten erzeugen Schimmelpilze, B. megatherium u. subtilis amylolytische Enzyme. — Lipasen lassen

sich auf einem Nährboden erkennen, der aus Rindertalg mit darüber geschichtetem Agar hergestellt ist. Die Fettspaltung beruht auf einer in Verseifung des Fettes bestehenden Veränderung. Lipase erzeugen Bac. pyocyaneus, Staphyloc. pyog. aureus, B. prodigiosus, fluorescens, in geringem Maſse auch B. indicus und ruber, ferner die meisten Schimmelpilze. Bienenwachs wird von diesen Lipase erzeugenden Mikroben nicht gespalten. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. **29**. 841—48. Hyg. Inst. Utrecht.) PROSKAUER.

Charles Clerfeyt, *Versuche über die erbliche Anpassung von Hefen an konzentrierte Salzlösungen.* Die Hefen können sich an konz. Salzlsgg. verschiedener Art gewöhnen; gewöhnliche Hefen wachsen darin öfter schneller, als die Hefen, welche an andere Salze gewöhnt waren. Von den beiden chemischen Gruppen, aus denen die Salze bestehen, sind es namentlich die basischen, welche auf die Entw. der Hefe einen Einfluſs ausüben. Die Anpassung der Hefen an konz. Salzlsgg. hängt nicht nur vom osmotischen Druck ab, sondern auch von der Natur des Salzes. (Bull. Acad. roy. Belgique. — Bull. de la Classe des Sciences **1901**. No. 6. 337—48. Gembloux. Bot. Lab. des staatl. Landw. Inst.) PROSKAUER.

Arthur Ransome und **Alexander G. R. Foulerton**, *Über den Einfluſs des Ozons auf die Lebenskraft einiger pathogenen und anderen Bakterien.* Es sollte ermittelt werden, ob in groſsen Mengen angewendetes Ozon, mit Luft oder reinem O gemischt, wirklich einen zerstörenden Einfluſs auf das Leben der Bakterien ausübt, und besonders ob diese Einw. so groſs ist, daſs man das Ozon unter Umständen für die praktische Desinfektion anwenden kann. — Die Verss. bewiesen, daſs Ozon in trockenem Zustande und in der von Vff. angewandten Stärke keine merkbare Wirkung auf die verschiedenen Bakterien ausübte. Die Resultate stimmten mit den von SONNTAG u. OHLMÜLLER (Z. Hyg. **8**. 95; C. **90**. I. 687; Arbb. Kais. Ges.-A. **8**. 209; C. **92**. I. 860) überein. Verlängerte Einw. von Ozon verminderte keineswegs die pathogene Virulenz des Bac. tuberculosis im Sputum. Einzelne Verss. lassen ferner noch darauf schlieſsen, daſs das O_3 wenig oder vielleicht gar nicht die pathogene Virulenz von Bac. mallei und anthracis beeinfluſst. Beim Durchstreichen von O_3 durch Fll. scheint die baktericide Eigenschaft, wie auch schon OHLMÜLLER nachwies, sich kräftiger zu äuſsern. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. **29**. 900—8. 27/6. [14/2.*] London. Royal Society.) PROSKAUER.

Medizinische Chemie.

H. Buchner und **L. Geret**, *Über ein krystallinisches Immunisierungsprodukt.* Bei Nachprüfung der Verss. von MYERS, dem zufolge der durch das Serum eines mit Pepton vorbehandelten Tieres in Peptonlsg. hervorgebrachte Nd. nicht mehr die Biuretrk. giebt, verwandten Vff. nach KÜHNE hergestelltes reines Pepton. Das Serum von Kaninchen, die damit behandelt worden waren, gab in einer reinen Peptonlsg. einen Nd., der aus krystallinischen Gebilden, *Globuliten*, bestehend sich erwies. Globulite wurden in Peptonlsg. auch durch die Sera von Kaninchen hervorgerufen, welche mit Rinderblut vorbehandelt waren. Die Globulite besitzen deutlich konzentrisch geschichtete, meist kugelige Form, starkes Lichtbrechungsvermögen, sind unl. in konz. h. HNO_3, HCl und k. H_2SO_4, konz. Essigsäure, in A., Pepsinsalzsäure; sie werden nur in h. H_2SO_4 gel., quellen schwach in NH_3, stärker in Kalilauge auf und geben weder die MILLON'sche, noch die Biuretrk. Sie färben sich intensiv mit Jod. Beim Erhitzen hinterlassen sie ein die Form der Globulite besitzendes Aschenskelett, das in konz. HCl unl. ist. Dasselbe besteht wahrscheinlich aus Calciumverbb., da bei Behandlung der Globulite mit h. konz. H_2SO_4 Krystalle von $CaSO_4$ gewonnen werden. (Münch. med. Wchschr. **48**. 1163—64. 16/7. München. Hyg. Inst.) PROSK.

de la Camp, *Chinasäure und Gicht.* Die Chinasäure beeinflufst keineswegs regelmäfsig in erkennbarer Weise die Harnsäureabscheidung von Gesunden und Gichtikern bei gemischter Nahrung; eine erhebliche Hippursäurevermehrung ist stets nachweisbar. Nach den bisherigen Erfahrungen scheint verminderte Harnsäureabscheidung im Harn durch Chinasäure viel mehr in den Fällen veranlafst zu werden, bei denen gleichzeitig eine bedeutende Menge harnsäurebildender Nahrung (Thymus) eingeführt wird, oder der Organismus ständig grofse Harnsäuremengen ausscheidet (Leukämie). Die Chinasäure ist selbst in hohen Dosen unschädlich. Für die Therapie empfiehlt sich das chinasaure Urotropin, *Chinotropin*, weil das Urotropin sich im Organismus zers. und Formaldehyd bildet. Mit letzterem soll die Harnsäure ll. Verbb. eingehen. Insbesondere bei Harnkonkrementen wäre das Chinotropin klinisch weiter zu prüfen. (Münch. med. Wchschr. **48**. 1203—8. 23/7. Berlin. II. Med. Klin.)

PROSKAUER.

G. Patein u. Poyou, *Analyse der Flüssigkeit aus einer Nierengeschwulst.* Durch eine frühere Analyse (J. Pharm. Chim. [5] **23**. 394) eines Nierentumors wurde von PATEIN die Ggw. von Mucin und „Albuminosen“, die Abwesenheit von Harnsäure, Harnstoff, Hippursäure, Fett u. Cholesterin festgestellt. Die gefundenen Albuminoide waren durch Essigsäure nicht koagulierbar. Die jetzt veröffentlichte Analyse ergab bei einem Volum des Cysteninhaltes von 435 ccm, alkal. Rk. desselben u. D. 1,011, kryoskopischer Punkt Δ = —0,65°, im Liter:

Feste Stoffe	Salze wasserfrei	Chlor	P_2O_5	Harnsäure
22,6	9,00	8,76	0	0

Harnstoff	Serine	Globuline	Glucose
1	10,2	Spuren	Spuren.

Auf Albuminosen und Fette wurde nicht geprüft, Mucin nicht nachgewiesen. Der während der Krankheit produzierte Harn unterschied sich ganz wesentlich von der Zus. obiger Cystenflüssigkeit. Diese ist überhaupt anders zusammengesetzt als Harn. Der früher und jetzt untersuchte Cysteninhalt war also nicht harnartiger Natur. (J. Pharm. Chim. [6] **14**. 54—56. 15/7.) PROSKAUER.

W. F. Loebisch, *Über den Einflufs des Urotropins auf die Darmfäulnis.* Das von NICOLAIER unter dem Namen *Urotropin* gegen die bakteriellen Erkrankungen der Harnwege empfohlene Hexamethylentetramin besitzt nach Verss., welche Vf. in Gemeinschaft mit **Ernst Mayerhoffer** ausgeführt hat, auch die Eigentümlichkeit, die Fäulnisvorgänge im Darmkanal herabzusetzen. Dies ergiebt sich aus der Thatsache, dafs das Indikan im Harne des Gesunden nach Urotropineinnahme bis auf Spuren verschwindet, und dafs die Ätherschwefelsäuren des Harnes eine Abnahme erkennen lassen. Auch aufserhalb des Darmes wird die Fäulnis von Fibrin bei 36 bis 38° C. selbst durch sehr verd. Urotropinlsgg. gehemmt. Da das Urotropin in W. ll. ist und nicht die geringsten Störungen des Wohlbefindens verursacht, ist es zur Herabminderung der Fäulnisprozesse im Darme therapeutisch anwendbar. — Bei den erwähnten Verss. wurde gelegentlich der Unters. der getrennt aufgefangenen Harnportionen die Beobachtung gemacht, dafs (ohne Urotropineinnahme) die Indikanreaktion in den Vormittagsstunden am stärksten ist; wogegen die Menge der Ätherschwefelsäuren gerade im Abend- und Nachtharn am gröfsten ist. Es scheint demnach, dafs die Indoxylschwefelsäure in den Vormittagsstunden, die übrigen Ätherschwefelsäuren (Phenyl-, Kresylschwefelsäure) aber in den Abendstunden am intensivsten ausgeschieden werden. (Wiener mediz. Presse **1901**. — Sep. vom Vf.)

BURIAN.

Analytische Chemie.

Praum, *Einfacher Apparat zur Entnahme von Wasserproben aus gröſseren Tiefen.* Man benutzt dazu ein Reagensglas oder ein Kölbchen, das man zur Spitze auszieht; letztere biegt man auf ca. 2 cm um, macht das Röhrchen luftleer und schmilzt es zu. Das Rohr sitzt in einem Bleirohr, an dessen oberen Ende vier Dreiecke ausgeschnitten werden, deren Zipfel man so aneinander drückt, daſs sie eben noch die Spitze des Rohres durchlassen. Am unteren Ende des Bleirohres sitzt ein durchbohrter Krokstopfen zum Festhalten des Aufnahmegefäſses. Das Ganze hängt an einer Schnur. Die Spitze des Gefäſses wird durch ein über die Schnur gleitendes Stück Bleirohr abgeschlagen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. **29**. 994—96. Luxemburg. Bakter. Staatslab.) PROSKAUER.

H. Wislicenus, *Verfahren und Apparat zur exakten Veraschung.* Der für eine Platinschale von 7 cm Durchmesser berechnete Veraschungsapparat, Fig. 41, ist aus Platin gearbeitetet und wird von W. C. HERAEUS in Hanau geliefert. Der Deckel hat eine äuſsere Rille *a*, welche das Lager für die Schalenwand bildet. Die zweite Rille *b* trägt einen Cylinder *c* mit horizontal umgelegtem Rand, welcher nahezu an die Schalenwand anschlieſst u. dadurch einen ringförmigen Raum *d* bildet, in welchem die zuströmende Luft verteilt und vorgewärmt wird. Die Luft ist veranlaſst, von der Peripherie aus ruhig und gleichmäſsig auf das Material zu strömen, sie tritt nicht blasend aus einer zentralen Röhre ein, wie in den anderen App., und wirbelt deshalb die Asche nicht hinweg. Dem Ausguſsschnabel der Schale entspricht eine Auswölbung im Deckel. Beide bilden eine Öffnung, durch welche der eingesaugten Luft Sauerstoff beigemengt werden kann. Der Cylinder *c* ist locker durch ein Blech abgeschlossen. Dieses kann am Blechgriff *h* leicht durch eine Drehung eingesetzt oder zur Reinigung herausgenommen werden. In dem dadurch gebildeten Raum *e* setzen sich mitgerissene Aschepartikel wieder ab. Die durchstreichenden Verbrennungsgase entweichen durch das Röhrchen *i*, in welches ein Saugrohr aus dem Jenaer Glas dicht passend eingeschoben wird. Das eingeschobene Ende desselben ist ganz leicht konisch gezogen, um gut eingepaſst werden zu können. Dieses Glasrohr trägt einen kleinen Kühler und biegt senkrecht nach unten zu einem vom Vf. konstruierten Waschgefäſs ab, welches für schnell ziehende Gasströme besonders geeignet ist und Kalkmilch oder eine Carbonatlsg. als Waschfl. enthält. Dieses Gefäſs wird in ein Gestell eingespannt, während man den Kühler beweglich läſst, um, an diesem Anfassend, den Deckel von Zeit zu Zeit zum Beobachten u. Umrühren der Asche von der Schale abzuheben. Das Waschgefäſs ist mit einer Saugvorrichtung verbunden.

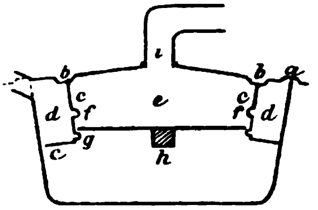


Fig. 41.

Bei Anwendung des App. wägt man die Schale mit und ohne Deckel, nimmt in der Schale die Trockenbestimmung von 20—30 g Substanz vor, durchtränkt die Trockensubstanz dann recht gut mit einem gleichzeitigen Gemisch von Calciumacetatlsg. nach SHUTTLEWORTH (J. f. Landw. **47**. 178; C. **99**. II. 144) und reinster Kalkmilch aus verglühtem Calciumoxalat, trocknet auf Sandbad oder Wasserbad ein und verkohlt die Substanz in offener Schale mit fächelnder Flamme nicht zu schnell. Die Schale mit verkohlter Substanz wird nun in eine Asbestplatte mit Ausschnitt eingehängt, mit dem an Kühler und Waschgefaſs montierten Veraschungsdeckel ver-

sehen und die Saugpumpe in mäſsig schnellen Gang gesetzt. Unter öfterem Lüften des Deckels, Beobachten und Umwenden der Substanz, wird bei höchstens dunkler Rotglut möglichst weit verascht. Ganz zum Schluſs wird einige Minuten lang, event. mehrmals rein gewaschener Sauerstoff der eingesogenen Luft beigemengt. Wird die Asche auf diese Weise nicht absolut kohlefrei, so giebt man nun etwas reines Ammonnitrat zu oder wendet Oxydation mit dünnem Wasserstoffsuperoxyd, vielleicht wiederholt, an. Das Verglimmen der jedesmal eingetrockneten M. läſst man wieder im geschlossenen App. vor sich gehen. Als H_2O_2 dient das 30%ige Präparat von Merck-Darmstadt, welches absolut rein ist und auf ca. 3% verd. wird. Nunmehr giebt man den Inhalt des Waschgefäſses in die Schale, löst den Deckel vom Kühler, legt ihn verkehrt auf die Schale und spült ihn mit wenig w. W. durch. Zur Kontrolle wägt man den gereinigten und getrockneten Deckel nach. Für Platintiegel hat Vf. einen ganz analogen Deckel konstruiert.

Zum Schluſs weist Vf. auf die von Grouven (Landw. Ver.-Stat. **28**. 343) angegebene analytische Verbrennung organischer Subtanzen in überhitztem Wasserdampf hin, welche bisher ganz unberücksichtigt geblieben zu sein scheint. Die Verbrennung scheint im Wasserdampf von 400—700° sehr glatt unter Hinterlassung einer sehr reinen Asche zu verlaufen. Die Asche ist allerdings eine etwas andere, als diejenige an Luft verbrannter Substanz, weil der organisch gebundene Schwefel verflüchtigt wird. Darin liegt aber gerade eine besondere theoretische Bedeutung und auſserdem eine für manche Zwecke, z. B. Rauchschäden hervorragender Wichtigkeit. Diese Methode ist einer Nachprüfung wert. (Z. anal. Ch. **40**. 441—49. Juli. Chem. Lab. d. Kgl. Sächs. Forstakad. Tharand.) Woy.

Schmitz, *Zur Kohlenstoffbestimmung in Stahl und Eisen.* 5 oder 3 g Stahl werden in einem Gemisch von 25 ccm Chromsäure (500 g + 250 g W.), 150 ccm Kupfervitriol (200 g + 1000 g W.) und 200 ccm Schwefelsäure (2100 g konz. S. + 1000 g W.) gel. und die auftretenden Kohlenwasserstoffe in einer hellglühenden Pt-Spirale, die in einem Asbestturm hängt, durch den O durchgesaugter Luft zu CO_2 verbrannt. Ein dazu geeigneter Apparat (Fig. 42) wird von Alt, Eberhardt & Jäger, Ilmenau, geliefert. (Chem.-Ztg. **25**. 684—85. Komotau. Lab. der Deutsch-Österreichischen Mannesmannröhrenwerke.) Hesse.

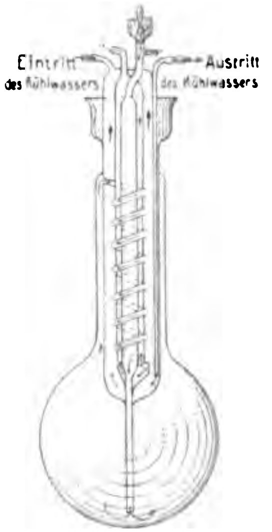


Fig. 42.

L. W. Winkler, *Über die Bestimmung der Schwefelsäure in natürlichen Wässern.* Vf. empfiehlt zur einfachen u. raschen Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes natürlicher Wässer folgendes kolorimetrisches Verf. Von dem zu untersuchenden W. gieſst man 150—200 ccm in eine Kochflasche, säuert es mit 5—10 Tropfen rauchender Salzsäure an und streut 0,1—0,2 g reines Bariumchromat in die Fl. Die Fl. wird nun auf freier Flamme zu einmaligem Aufkochen gebracht. Zur vollständig erkalteten Fl. wird sodann so viel Natronlauge geträufelt, bis ein herausgenommener Tropfen auf rotem Lackmuspapier eine schwach blaue Färbung verursacht. Ein gröſserer Überschuſs Natronlauge ist zu vermeiden. Endlich wird die Flüssigkeit durch ein trockenes Doppelfilter gegossen, die anfänglich durchgehende, zumeist noch trübe Fl. wird nicht verwendet, sondern bloſs das klare Filtrat. Vom krystallklaren Filtrate

mifst man 100 ccm in eine Flasche aus geschliffenem Glase, giebt 100 ccm dest. W. in eine ganz gleiche Flasche und versetzt dasselbe mit einigen Tropfen Natronlauge. Von der in einer Bürette enthaltenen Kaliumdichromatlsg. träufelt man nunmehr so lange zu, bis kein Farbenunterschied wahrnehmbar ist. Bei genaueren Messungen, besonders wenn viel Kaliumchromatlsg. verbraucht war, verd. man die in der anderen Flasche enthaltene Fl. mit einer entsprechenden Menge dest. W. Zieht man von der verbrauchten Kaliumdichromatlsg. den Korrektionswert = 0,7 ccm ab u. multipliziert den Rest mit 10, so erhält man die in 1000 ccm W. enhaltene Schwefelsäure in Milligrammen.

Das Bariumchromat erhält man durch Fällung h. Bariumchloridlsg. mit Kaliumchromat im Überschufs. Zur Darst. der Kaliumdichromatlsg. löst man 1,839 g käufliches, aus h. W. umkrystallisiertes und bei 100—110° getrocknetes Salz zum Liter. 1 ccm = 0,001 g SO_3. Die Kaliumdichromatlsg. hält sich in einer Flasche mit Glasstöpsel unverändert. Der Versuchsfehler dieser Methode beträgt kaum mehr als 1—2 mg SO_3 auf 1000 ccm W. (Z. anal. Ch. **40**. 465—69. Juli. [Februar.] Budapest. Univ.-Lab. des Herrn Prof. C. v. THAN.) WOY.

Leonor Michaelis, *Das Methylenblau und seine Zersetzungsprodukte.* Die Zersetzungsprodd. des Methylenblaues bilden das färbende Prinzip des UNNA'schen polychromen Methylenblaues und das chromatinfärbende Prinzip der ROMANOWSKI'schen Methylenblaueosinfärbung (Malariaparasiten); ferner sind sie in der LÖFFLER'schen Methylenblaulsg. enthalten. Von den Zersetzungsprodukten des Methylenblaues ist das *Methylenazur*, $(CH_3)_2N \cdot C_{12}H_6N \cdot SO_2 \cdot (CH_3)_2NCl$, der wesentlichste Bestandteil aller durch Alkalizusatz aus dem Methylenblau gewonnenen Farblsgg.; demselben verdanken alte alkal. Methylenblaulsgg. ihre eminente Färbekraft, und ihm kommt die metachromatische Eigenschaft gegen Mastzellen zu, die dem reinen Methylenblau völlig abgeht. Auf seiner Gegenwart beruht die fast spezifische Reaktion auf Chromatin bei der ROMANOWSKI'schen Färbung. Das Methylenazur bildet, wie alle ihm ähnlichen Farbstoffe, welche drei salzbildende N-Atome besitzen, z. B. Thionin, Toluidinblau, grüne, dreisäurige Salze mit Schwefelsäure. Will man also beurteilen, ob eine zers. Methylenblaulsg. im wesentlichen Methylenazur oder -violett enthält, so braucht man nur eine stark verd. Lsg. des Farbstoffs im Reagensglase auf konz. H_2SO_4 zu schichten. Bei hauptsächlicher Ggw. von Methylenviolett wird an der Berührungsstelle ein blauer, bei Methylenazur ein grüner Ring entstehen. — Vf. schildert die histologisch-färberischen Eigenschaften des Methylenvioletts. Der Zusatz von Eosin bei der histologischen Färbung beschleunigt nur das Rotwerden der Chromatinsubstanz, ist aber zum Zustandekommen der Rotrk. nicht erforderlich.

Um ein azurhaltiges Methylenblau herzustellen, löst man 2 g Methylenblau in 200 ccm W., fügt 10 ccm $^1/_{10}$ n. NaOH-Lsg. zu, erhält $^1/_4$ Stunde im Sieden, läfst erkalten, fügt 10 ccm $^1/_{10}$ n. H_2SO_4 hinzu und filtriert. Von dieser Fl. versetzt man behufs Färbung einen Teil mit 5 Tln. Eosinlsg. 1 : 1000. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. **29**. 763—69. [2/4.] Berlin. Städt. Krankenh. Gitschiner Str.) PROSKAUER.

Lyman F. Kebler, *Eine rasche Methode zur Wertbestimmung von Chromsäure und den löslichen Chromaten.* Vf. hat folgende Methode mit Erfolg zur Wertbestimmung der Chromsäure benutzt: Man löst 1 g Substanz in W. zu 100 ccm, bringt 20 ccm dieser Lsg. in eine Porzellanschale, die 75 ccm W. enthält, fügt 2 g KJ und 15 ccm 10%ig. H_2SO_4 hinzu und titriert die Mischung mit Natriumthiosulfat. Die Rk.:

$$2CrO_3 + 6KJ + 6H_2SO_4 = 3J_2 + Cr_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 6H_2O$$

tritt fast augenblicklich ein. 1 ccm $^1/_{10}$-n. Natriumthiosulfatlsg. entspricht 0,003329 g CrO_3 u. 0,004896 g $K_2Cr_2O_7$. — Zwei der vom Vf. nach dieser Methode untersuchten

Chromsäureproben bestanden aus einem Gemisch von CrO_3 und $NaHSO_4$ und waren anscheinend durch Mischen der berechneten Mengen von $Na_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 und Eindampfen der M. zur Trockne dargestellt worden. (Amer. J. Pharm. **73**. 395—97. August. Lab. von SMITH, KLINE & FRENCH Co.) DÜSTERBEHN.

P. Cazeneuve, *Verwendung des Diphenylcarbazids zum Nachweis der Chromsäure in der mit Chromgelb gefärbten Baumwolle.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**. 701; C. **1900**. II. 645. 782.) Ein Stückchen des betreffenden Fadens (2—3 cm) wird in ein Probierröhrchen gebracht und mit 1 ccm 10%ig. Kalilauge übergossen. Bei Ggw. von Bleichromat (Chromgelb) wird der Faden sofort farblos. Man säuert mit Essigsäure stark an u. setzt ein wenig Diphenylcarbazid oder Diphenylcarbazidacetat zu, worauf sich die Fl. schön violett färbt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 761—62. 5/8.) DÜSTERBEHN.

Ernest A. Smith, *Untersuchung zusammengesetzter Goldmineralien.* Eine übersichtliche Darst. der in der Praxis gebräuchlichen Methoden für die Unters. basisch-oxydischer u. pyritischer Mineralien. (Wird fortgesetzt.) (Chem. News **84**. 62—64. 10/8. und 74—75. 19/8.) BÖTTGER.

A. Cipollina, *Über den Einflufs einiger Substanzen auf die Trommer'sche Probe.* NEUMAYER (Deutsches Arch. f. klin. Med. **67**. 195) hatte gefunden, dafs eine mit wenig Fleischextrakt versetzte Zuckerlsg. bei der TROMMER'schen Probe ein gelbes Präzipitat liefert, das identisch mit dem aus Harn durch dieselbe Probe erzielten war. Es müssen daher im Fleischextrakt, wie im Urin Stoffe vorhanden sein, welche die Bildung des wasserfreien, roten Cu_2O hindern. Er fand dann, dafs unter den im Fleischextrakt vorhandenen Substanzen das Kreatinin diesen Einflufs auf die TROMMER'sche Probe ausübt.

Vf. hat, auf E. SALKOWSKI's Anregung, die NEUMAYER'schen Verss. wiederholt. Der Überschufs von Alkali, der das Kreatinin zu spalten im stande wäre, ist es nicht, welcher zur B. des gelben Nd. führt; er könnte vielleicht der eigentumlichen Wirkung des Kreatinins entgegenwirken. Fleischmilchsäure in 4%ig. Lsg. verhielt sich bei der Probe ähnlich wie Kreatinin, ebenso eine 1%ig. Lsg. von Allantoin; Gärungsmilchsäure, Asparagin in 2%ig. Lsg., Isobuttersäure, sodann die Benzoësäure und Thymol in konz. Lsg. brachten ebenfalls gelbe Ndd. bei Gegenwart von Zucker hervor. Auch der Alkohol hat die gleiche Wirkung, wenn er das halbe Volum der Mischung ausmacht.

Die Angabe NEUMAYER's also, dafs unter den Stoffen des n. tierischen Organismus das Kreatinin allein die gelbe Rk. bei der TROMMER-Probe hervorrufe, trifft nicht zu; jedoch nimmt das Kreatinin dabei eine besondere Stellung ein, da alle anderen Stoffe die Rk. nur in relativ konz. Lsgg. und bei Ggw. von wenig Alkali bewirken. Eine Lsg. von 1 : 10000 Kreatinin giebt noch eine deutlich gelbe Rk., bei 1 : 20000 ist sie orangefarben. Die Verwendung von 15%ig. Kalilauge an Stelle von Natronlauge bewirkt die gelbe Rk. von Kreatinin in Traubenzuckerlsg. bei Verdünnung nicht unter 1 : 5000, und wenn das Volum der Kalilauge nicht mehr als fünfmal so grofs ist, wie das der untersuchten Fl. Eine Verdünnung von 1 : 20000 verträgt noch das doppelte Volum Kalilauge, ohne dafs dadurch die gelbe Rk. gestört wird. Die „gelbe" TROMMER'sche Probe bildet daher bei Ggw. einer reichlichen Menge von KOH eine sehr empfindliche Rk. für Kreatinin.

Von Körpern ähnlicher Konstitution wie letzteres ergab sich folgendes: Guanidincarbonat in einer Lsg. von 1‰ in Zuckerlsg. von 1% hält bei Anstellung der TROMMER'schen Probe Cu_2O in Lsg. 1 : 2000 giebt die gelbe Rk., die aber bei etwas zu viel Natronlauge sofort in „Rot" umschlägt. — Glykocyamin giebt bei 1 : 1000 die gelbe Rk., in schwächerer Lsg. nicht. Gegen Natronlaugeüberschufs ist die Rk.

ebenso empfindlich wie die des Guanidins. Das Kreatin verhält sich ganz indifferent. Ähnlich wie Glykocyamin verhält sich das Glykocyamidin. (Dtsch. med. Wchschr. **27.** 440—42. 4/7. Genua. Chem. Lab. Pathol. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Alb. Kowarski, *Über den Nachweis von pflanzlichem Eiweifs auf biologischem Wege.* Wird ein Tier mit den aus Weizenmehl mittels physiologischer Kochsalzlsg. erhältlichen Albumosen vorbehandelt, so besitzt sein Serum die Fähigkeit, die Lsg. der gleichen Albumose zu trüben. Diese Prüfung wurde auch mit Eiweifskörpern von Roggen, Gerste, Hafer und Erbsen ausgeführt. Roggen und Gerste gaben ein positives Resultat, Hafer aber ein negatives. Die Erbsenlsg. rief nur eine sehr schwach ausgesprochene Trübung hervor. Es ist also die spezifische biologische Eiweifsrk., die von BORDET, UHLENHUT, WASSERMANN u. a. für tierische Eiweifskörper geprüft worden ist, auch für den Nachweis u. die Spezifizierung pflanzlicher Eiweifskörper zu verwerten, doch mufs man nach den Ergebnissen, die der Verfasser erhielt, vermuten, dafs diese letzteren Eiweifsstoffe nicht so verschieden sind, wie die animalischen. (Dtsch. med. Wchschr. **27.** 442. 4/7. Berlin. Inst. f. medizin. Diagnostik.) PROSKAUER.

Jules Wolff, *Über die Löslichkeit einiger Metalloxyde in Natrium-, bezw. Ammoniumsalicylat, sowie über die Darstellung des Natriumkupfersalicylats.* (Z. anal. Ch. **40.** 459—62. — C. **1901.** I. 207.) WOY

Ernst Victor, *Bestimmung von Cyaniden und Cyanaten neben einander.* Vf. hält die Arbeitsweise von MELLOR (Z. anal. Ch. **40.** 17; C. **1901.** I. 854) für zu kompliziert und empfiehlt eine Methode, nach welcher er seit zwei Jahren stets befriedigende Ergebnisse erhalten hat. Sie beruht auf der Löslichkeit des Silbercyanats in verd. Salpetersäure. Je 10 ccm einer etwa 10%igen Lsg. des Cyanidcyanatgemisches werden in einem 100 ccm-Kölbchen mit einem Überschufs von $^1/_{10}$ n. Silbernitratlsg. versetzt. Das eine Kölbchen wird sodann bis zur Marke aufgefüllt und durch ein trockenes Filter die Fl. abfiltriert. In einer aliquoten Menge des Filtrats bestimmt man den Silberüberschufs nach VOLHARD. Die Fl. in dem anderen Kölbchen wird mit ca. 10 ccm verd. Salpetersäure vesetzt, dann aufgefüllt, abfiltriert u. der Silberüberschufs in gleicher Weise, wie vorhin, titriert. Aus dem Plus an verbrauchter Silberlsg. läfst sich der Gehalt an Cyanat berechnen. Das Silbercyanid ist völlig unl. in stark verd. Salpetersäure, das Silbercyanat wird dagegen schon zers., wenn die Lsg. schwach salpetersauer ist.

MELLOR scheint die Arbeit von FELDTMANN und BETTEL (Proceedings of the Chemical and Metallurgical Society of South Africa **1.** 174) nicht gekannt zu haben. Diese titrieren das Cyanid nach LIEBIG mit Jodkalium als Indikator bis zur Opalescenz, sodann in einer zweiten Probe den Gesamtsilberverbrauch mit Kaliumchromat als Indikator. Jedoch ist diese Rk. durchaus nicht scharf, u. es gehört ein geübtes Auge dazu, den Umschlag von der gelben zur roten Färbung deutlich zu erkennen. FELDTMANN und BETTEL behaupten, dafs das Isocyanat sich von 25° ab rasch in das normale Cyanat umlagert, wobei sich weder NH_3, noch Harnstoff oder Cyanursäure bilden soll. Vf. hat dagegen bei einer Nachprüfung gefunden, dafs sich NH_3 sehr stark bildet, so dafs nicht eine Umlagerung, sondern die bekannte Zers. $OCNK + 2H_2O = KHCO_3 + NH_3$ stattfindet. Um bei der Titration den störenden Einflufs der CO_2 zu beseitigen, fällt Vf. CO_2 durch Bariumacetat. Da das Bariumsalz der Cyansäure wasserlöslicher ist, als das des Cyanwasserstoffs, so ist es unnötig, Calciumsalze zur Entfernung der Kohlensäure zu nehmen, wie MELLOR vorschlug. (Z. anal. Ch. **40.** 462—65. Juli. [Februar.] Darmstadt. Chem.-techn. und eletrochem. Lab. der Grofsherzogl. Techn. Hochschule.) WOY.

Wilhelm Vaubel, *Über die Bromierungs- und Jodierungszahlen der Eiweifskörper.* Blum und Vaubel haben (J. pr. Chem. [2] **57**. 365; C. **98**. II. 358) gefunden, dafs ungespaltene Eiweifskörper im Maximum 6—7% Jod, 4—5% Brom, 2—3% Chlor, ca. 1% Fluor aufzunehmen vermögen. Bei diesen Unterss. wurde nun die Beobachtung gemacht, dafs eine gröfsere Menge an Halogenwasserstoffsäure sich bildet, als der Substitution in dem dem reinen Halogeneiweifs zukommenden Prozentsatz entspricht. Vf. hat daher die Gesamtmenge des verbrauchten Halogens bestimmt. Die betreffende Rk. verläuft quantitativ, kann daher zur Gehaltsbestimmung des betreffenden Eiweifskörpers, sowie unter Umständen auch zur Unterscheidung der einzelnen Eiweifsarten voneinander dienen. Vf. unterscheidet nunmehr zwischen Bromzahlen der Eiweifsstoffe und Bromierungszahlen. Erstere geben das substituierte, letztere das insgesamt verbrauchte Brom.

Man löst für die Bromierung 2 g des zu untersuchenden Eiweifses, wie Eieralbumin, Caseïn, Blutalbumin in etwa 200 ccm W., versetzt mit Bromnatriumlsg., 200 ccm Eg. und 20 ccm Salzsäure. Das vorher gel. Eiweifs scheidet sich infolge des Säurezusatzes in Form einer feinen Suspension ab, die aber trotzdem geeignet ist, Brom zu verbrauchen. Man läfst nun so lange Bromatlsg. zufliefsen, bis eine $^1/_4$ Stunde bleibende Bromrk. vorhanden ist, die sich mit Jodkaliumstärkepapier nachweisen läfst. Für 100 g asche- und wasserfreien Materials werden bei Abzug von 9 g Brom für Subetitution und daraus gebildetem HBr verbraucht: Eiereiweifs 35,04 g Brom, Blutalbumin 40,76 g, Caseïn 27,00 g Brom.

Löst man die drei Eiweifsarten erst in Alkali und fällt dann mit S., so wird etwas mehr Brom verbraucht. Durch Kochen wurde der sonst ebenfalls mit Brom reagierende H_2S entfernt, und zwar für 100 g asche- und wasserfreies Eiereiweifs, 1,12% S, Blutalbumin 0,72% S, Caseïn 0,45% S.

Verfährt man nach den Angaben von Dieterich (Pharm. Centr.-H. **39**. 789; C. **98**. II. 1283 u. Chem.-Ztg. **23**. 123; C. **99**. I. 712), so erhält man Jodierungszahlen, die mit den Bromierungszahlen nicht gleichwertig sind. Diese Jodierungsmethode Dieterich's führt eben nicht zur vollständigen, maximalen Jodierung, vermag aber zur Analyse der Eiweifskörper des Handels unter der Voraussetzung, dafs nicht andere Jod verbrauchende Substanzen vorhanden sind, brauchbare Resultate zu liefern. Läfst man zu einer mit 10 g Dicarbonat versetzten Lsg. von 2 g Eiweifs in 500 ccm W. 100 ccm $^1/_{10}$ n. Jodlsg. zufliefsen und bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden lang stehen, so werden verbraucht für 100 g asche- und wasserfreies Eiereiweifs, 56,41 g Jod, Blutalbumin 60,87 g Jod, Caseïn: 51,88 g Jod. Nach Abzug von 13 g Jod für Substitution berechnen sich Wasserstoffwerte, welche etwas kleiner sind, als die aus den Bromierungszahlen berechneten. Nach Vf.'s Ansicht dürfte den Brom- und Jodzahlen, sowie in noch viel höherem Mafse den Bromierungs- und Jodierungszahlen der Eiweifskörper eine bedeutende Rolle bei der Erforschung der Konstitution der Eiweifskörper zukommen. (Z. anal. Ch. **40**. 470—74. Juli. [Febr.] Darmstadt. Techn. Hochschule.) Woy.

G. Loges und **K. Mühle**, *Bestimmung der Acidität in Futtermittelfetten.* Bei Benutzung der Acidität als Qualitätsfaktor ist es, wie Vff. durch erneute Unterss. feststellen, notwendig, das Futtermittel direkt zu extrahieren; man schüttelt 5 g der feingemahlenen Substanz mit Ä., der frei von W. und S. sein mufs, $^1/_2$ Stunde im Rotierapp. und titriert einen aliquoten Teil des Filtrats mit alkoh. Kalilauge, deren Titer bei Verwendung von 50%ig. A. sich lange unverändert erhält. Die Titration des vorher getrockneten Ätherextrakts (von der Rohfettbestimmung) ergiebt wesentlich niedrigere Zahlen; die Differenzen schwanken stark bei den einzelnen Futtermittelarten und sind besonders hoch bei alten und verdorbenen Futtermitteln. Ob, wie Vff. vermuten, durch diese Differenzen wertvolle Anhaltspunkte bezüglich der

Frische gewonnen werden, soll durch weitere Unterss. geprüft werden. (Landw. Vers.-Stat. **56**. 95—96. 13/8. Pommritz. Agr.-chem. Vers.-Stat.) Mach.

H. Ecalle, *Bestimmung des Akonitins in Akonitpräparaten.* Mittels der alkalimetrischen Akonitinbestimmung erhält man keine gut übereinstimmenden Resultate. Deshalb hoffte Vf., mittels der von Bertrand (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 434; C. **99**. I. 1225) als Reagens für Alkaloide empfohlenen Kieselwolframsäure bessere quantitative Ergebnisse zu erzielen. Nach den vom Vf. angestellten Verss. besitzt der mit Akonitin erhaltene Nd. die Zus. $12WoO_3 \cdot SeO_2 \cdot 2H_2O \cdot 3^1/_2$ Akonitin·nH_2O. Nimmt man das Molekulargewicht des Akonitins nach der Freund'schen Formel $C_{34}H_{47}NO_{11}$ zu 645 an, so würde man zu einem Koeffizienten = 0,793 kommen, der anzuwenden ist, um aus dem Glührückstand des Kieselwolframsäurend. die Akonitmenge zu erhalten.

Vf. geht nun so vor, dafs er eine bestimmte Gewichtsmenge der Akonittinktur oder eines weingeistigen Auszuges (z. B. 125 g) auf dem Wasserbade vom A. befreit und nach dem Erkalten mit 6—7 ccm Salpetersäure (1 : 10) versetzt. Man führt die Lsg. des Nitrats in einen Scheidetrichter von ca. 250 ccm Inhalt über, setzt 3—4 ccm NH_3 und 100 ccm Ä. (D^{15}. 0,720) zu und schüttelt. Die äth. Lsg. bringt man in einen zweiten Scheidetrichter von ca. 750 ccm Inhalt, schüttelt wieder aus u. wiederholt diese Operation so oft, bis ein Tropfen der äth. Lsg. nach dem Verdampfen des Ä. mit dem Meyer'schen Reagens keine Rk. mehr liefert. Die äth. Lsgg. werden dann mit salpetersäurehaltigem W. ausgeschüttelt. Nachdem der Ä. aus der wss. Lsg. durch gelindes Erwärmen verjagt worden ist, fällt man das Alkaloid durch eine 5%ige Kieselwolframsäure, indem man die Fällung durch Erhitzen unterstützt. Nach dem 24-stündigen Absitzen des Nd. filtriert man, wäscht diesen mit W. aus, bis das Waschwasser neutral reagiert, trocknet das Filter und glüht es samt dem Nd. in einem Porzellantiegel. Der Rückstand wird gewogen. — Handelt es sich um ein Akonitinextrakt, so wird dieses mit HNO_3-enthaltendem W. verd.; darauf verfährt man wie oben.

Der Glührückstand, welcher aus Wolframsäure und SiO_2 besteht, mit 0,793 multipliziert, giebt den Akonitingehalt. (J. Pharm. Chim. [6] **14**. 97—102. 1/8. [3/7.].) Proskauer.

Samuel Rideal, *Die Lüftungsprobe für Kloakenabwässer.* Zur Beurteilung von Kloakenabwässern liefert ihr Verhalten in offenen und geschlossenen Gefäfsen in belichtetem oder unbelichtetem Zustande wertvolle Anhaltspunkte. Es wäre angezeigt, gewisse Vereinbarungen über die Ausführung derartiger Proben zu treffen. Als beste Form der Gefäfse empfiehlt Vf. auf Grund seiner Verss. Cylinder von 6 Zoll Höhe und 3 Zoll Weite, von ungefähr 600 ccm Inhalt, bei denen Oberfläche und Inhalt im Verhältnis 1 : 6 stehen. Von ausschlaggebender Bedeutung bleiben die Organismen des Kloakenwassers einerseits und des Verdünnungwassers andererseits. (The Analyst **26**. 197—202. August. [3/4.*].) Woy.

Technische Chemie.

Karl Zulkowski, *Zur Erhärtungstheorie der hydraulischen Bindemittel.* (Schlufs von Seite 564.) Portlandcement aus der Fabrik zu Stettin-Züllchow. Nach der Unters. von **R. Fürstl von Teicheck** enthält dieser Cement 23,4% SiO_2, 6,07% Al_2O_3, 2,51% Fe_2O_3, 1,45% SO_3, 63,87% CaO, 0,97% MgO, 0,8% K_2O und 1,22% Na_2O. Die für diesen Cement nach den früheren Zahlen des Vf.'s berechneten Hydratwassermengen fanden beim Vers. ihre Bestätigung. Zu diesen Verss. von Fürstl bemerkt Vf. noch, dafs dabei die Thonerde stets als $Al_2O_3 \cdot 2CaO$ in Rechnung

gesetzt wurde. — Die Prozesse, die bei dem Brennen der Cementrohmischung oder bei einem natürlichen Rohmaterial dieser Art stattfinden, sind nun nach Vf. folgende: Unter der theoretischen Annahme, daſs die Mischung reinen Kaolin u. ebenso reines Kalkcarbonat enthalte, entspricht die Zusammensetzung der Thonsubstanz der Formel OH·SiO·Al(OH)·O·Al(OH)·SiO·OH. Durch die Einwirkung von 2 Mol. Kalk entsteht allerdings nur vorübergehend die Kalkverb. des ganzen

$$\begin{array}{c} \quad\quad\quad\quad\quad\; O \\ O\cdot SiO\cdot O\cdot Al\cdot Ca\cdot Al\cdot O\cdot SiO\cdot O \\ \llcorner\text{———————}Ca\text{———————}\lrcorner \end{array}$$

Atomkomplexes, O·SiO·O·Al·Ca·Al·O·SiO·O (mit O-Brücke über Al·Ca·Al und Ca-Brücke zwischen den endständigen O), die durch ein drittes Kalkmolekül in 2(SiO_2·CaO) und Al_2O_3·CaO gespalten wird, wobei der ursprüngliche Sättigungsgrad von $^2/_3$ auf 1 steigt. Der gebildete kieselsaure Kalk ist kein Hydraulit, besitzt aber, besonders bei Ggw. von Kalk, quellende Eigenschaften. Das Monocalciumaluminat ist ein Hydraulit, der Kalk abspaltet unter B. von quellendem Thonerdemonohydrat. Durch fortgesetzte Einw. eines weiteren Kalkvorrats entstehen aus den beiden Monocalciumverbb. allmählich die mehr gesättigten Hydraulite SiO_2·2CaO und Al_2O_3·2CaO, und falls noch ein Rest da wäre, wird dieser im totgebrannten Zustande in dem Klinker zurückbleiben. Die Cementmischung enthält aber zumeist noch freie Kieselsäure, Eisenoxyd und Alkalien, aus denen sich durch die Hitze gesättigte Verbb. bilden. Das Endresultat besteht stets in der B. der hydraulischen Verbb. der SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 neben etwas Alkalisilikat, von denen die letzteren zwei die Schmelz- oder Sinterungstemperatur nicht unbeträchtlich herabdrücken dürften. Endlich bleibt bei Anwendung eines Kalküberschusses dieser unverbunden zurück, mag aber einen gewissen Anteil an dem Prozeſs haben. Das Verhältnis aller dieser in der Hitze gebildeten Verbb. hängt natürlich von der chemischen Zus. der Rohmischung und zum Teil von der Temperatur u. der Dauer des Brandes ab.

In den Schluſsbemerkungen wirft der Vf. einen kurzen Rückblick auf seine Arbeiten über die Hydraulite u. weist auf die Punkte hin, die noch der Aufklärung bedürfen. (Chem. Ind. **24.** 445—49. August. Prag. Lab. für chem. Technologie an der k. k. deutschen technischen Hochschule.) ROTH.

G. Possetto, *Über eine Art Pflanzenbutter, ein Surrogat von Kakaobutter.* Eine als *Kakaobutter S* oder auch *Pflanzenbutter* schlechthin bezeichnete Probe, F. 34 bis 35,5°, erwies sich bei der Unters. — die Probe wurde mit 95%ig. A. gekocht, und die Konstanten (F., Jod-, Verseifungszahl etc.) der dabei sich abscheidenden, in A. verschieden l. zwei Fette bestimmt — als ein Gemisch von *Kokosöl* (etwa 70—75%) und *Japanwachs* (etwa 25—30%), das wohl gar keine Kakaobutter enthielt. (Giorn. Farm. Chim. **51.** 337—40. August.) ROTH.

Giuseppe Fascetti, *Untersuchungen und Bemerkungen über Caseïn zu technischen Zwecken.* Nach einer kurzen Schilderung der immer mehr an Bedeutung gewinnenden technischen Verwendung des Caseïns, besonders in Papierfabriken, teilt Vf. Analysen verschiedener Caseïne mit:

Probe	Wasser Prozente	Organ. Substanz Prozente	Asche Prozente	Stickstoff Prozente	P_2O_5 Prozente	CaO Prozente	SO_3 Prozente
Caseïn (Mittel aus sieben verschiedenen Proben)	10,2	85,45	4,35	12,12	1,9	1,88	—
Lösliches Caseïn:							
a. aus Deutschland . . .	19,32	70,46	10,22	16,33[1]	1,53	1,2	0,741
b. aus Holland	13,12	81,26	5,62	11,4	1,22	0,32	0,328

[1]) Organischer + Ammoniakstickstoff.

Der Wert eines Caseïns hängt hauptsächlich von seinem Gehalt an Eiweifssubstanz (berechnet aus Stickstoff) ab. (Staz. sperim. agrar. ital. **34.** 439—46.) Roth.

H. Will, *Die Farbe des Bieres und der Hefe. (In Anlehnung an einen Fall aus der Praxis.)* Da bisher auf exakte Unterss. basierte Angaben über den Einflufs der Hefe auf die Farbe der vergorenen Würze in der Litteratur nicht zu finden sind, so hat Vf. darüber Verss. angestellt. In der Praxis hat sich gezeigt, dafs, obgleich die Würze möglichst die gleiche Farbe erhält u. das Bier möglichst gleichmäfsig auf die Lagerfässer verteilt wird, nicht immer die gleiche Bierfarbe erzielt wurde; besonders machte sich in einzelnen Fässern eine viel hellere Färbung bemerkbar. Zu den Verss. benutzte Vf. das Lintner'sche Verdünnungskolorimeter.

Die in der Praxis durchgeführten Unterss. zeigten, dafs die Hefen auf die färbenden Substanzen der Würze wesentlich erst im Stadium der hohen Kräusen einwirken; jedoch verhalten sich in dieser Hinsicht nicht alle Hefen gleichmäfsig. Ein gewisser Anteil der färbenden Stoffe wird während der Hauptgärung teils in die Decke, teils so ausgeschieden, dafs sie, an Eiweifsausscheidungen gebunden, zu Boden gerissen werden. Durch abgestorbene Hefezellen wird gleichfalls Farbstoff aus der Würze aufgenommen. Der Hauptanteil an der Entfärbung kommt jedoch der Hefe direkt zu. Vf. führt dieselbe auf einen physiologischen Prozefs der in einem bestimmten Entwickelungsstadium befindlichen Hefe zurück, das morphologisch u. bis zu einem gewissen Grade auch mikrochemisch charakterisiert erscheint. Die Entfärbung der Würze ist wohl wesentlich ein Reduktionsvorgang an den durch Oxydation während der Darrarbeit, beim Rösten des Farbmalzes, während des Kochens der Maische u. Würze, sowie beim Lüften der letzteren entstandenen Farbstoffen. Dafs es sich dabei um eine direkte Einw. der Hefe, der Zelle, handelt, ist auch daraus zu schliefsen, dafs Mykoderma- u. Torulaarten, die keine Gärung und auch keine irgendwie in Betracht kommenden Eiweifsausscheidungen veranlassen, doch sehr weitgehende Entfärbungen herbeiführen können. Es geht dies ebenfalls auch aus der Einw. der wilden Hefen im Lagerfafs, also während der Nachgärung, auf die Farbe des Bieres hervor. Direkt kann die Hefe an der Entfärbung der Würze noch in der Weise beteiligt sein, dafs Farbstoffe in die Zellhaut eingelagert werden. (Forts. folgt.) (Z. ges. Brauw. **24.** 501—5. München. Wissensch. Stat. für Brauerei. Proskauer.

F. A. Bühler, *Neuerungen und Vorschläge auf dem Gebiete der Holzdestillation.* Vf. weist anläfslich der Reklamation von Fischer (S. 514) Punkt für Punkt nach, worin sich seine Vorschläge von den Fischer'schen unterscheiden. (Z. f. angew. Ch. **14.** 854. 20/8. [August.] Berlin.) Woy.

Clifford Richardson und **E. C. Wallace**, *Texaspetroleum vom Beaumontfelde.* Vff. haben die früheren Unterss. Richardson's über Texaspetroleum (J. Soc. Chem. Ind. **19.** 121; C. **1900.** I. 873) auf Petroleum ausgedehnt, das in dem Beaumontfeld gebohrt worden ist. Diese Lagerstätte gehört einem in Jefferson-Co., im Küstengebiete des Golfs von Mexiko, neu erschlossenen Quellendistrikt an. Die Unterss. erstreckten sich auf die üblichen Bestimmungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften. Aus den erhaltenen Resultaten schliefsen Vff., dafs Petroleum vom Beaumontfeld trotz seines hohen S-Gehaltes (1,75%) sehr gut als Feuerungsmaterial zu verwenden ist, dafs es aber nicht für Beleuchtungszwecke dienen kann, weil es einen grofsen Prozentsatz an ungesättigten KW-stoffen u. deren S-Derivaten enthält, und weil die gesättigten KW-stoffe dicyklische Polymethylene sind. (J. Soc. Chem. Ind. **20.** 690—93. Juli. [15/2.*].) Alexander.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12i. Nr. 123885 vom 22/9. 99. [26/8. 1901].

Julius A. Reich, Wien, *Verfahren zur Abscheidung des Fluorsiliciums aus solches enthaltenden Gasen.* Zur Absorptions des Fluorsiliciums werden die festen Hydrate der alkal. Erden oder auch Gemische derselben verwendet. Der Verlauf der Rk. wird vielleicht durch folgende Gleichung erläutert:

$$8Ca(OH)_2 + 3SiFl_4 = (2CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 6CaFl_2) + 8H_2O.$$

Bei der bisher gebräuchlichen Absorption durch Sodalsg. oder Kalkmilch verursachte die Verdichtung des Fluorsiliciums grofse Schwierigkeiten, während bei Verwendung fester Erdhydrate stürmische und kräftige Aufnahme des Fluorsiliciums stattfindet. Hierbei kann die Berührungsfläche durch dem Hydrate beigemengte andere Körper, z. B. Kochsalz, welche eine Verteilung des Hydrats auf einen gröfseren Raum bewirken, entsprechend vergröfsert werden.

Kl. 12o. Nr. 123554 vom 5/11. 99. [26/8. 1901].

Richard Nithack, Nordhausen, *Verfahren zur elektrolytischen Hydrierung, Reduktion und Oxydation organischer Verbindungen.* Während die bekannte elektrolytische Behandlung von zu Elektroden geformten organischen Substanzen bezweckt, die Elektrodenmasse haltbarer zu machen und durch Depolarisation die Leistungsfähigkeit elektrischer Kraftsammler, bezw. galvanischer Elemente zu erhöhen, erfolgt nunmehr die unmittelbare Hydrierung, Reduktion oder Oxydation der organischen Verbb. durch die Einw. des elektrolytischen nascierenden Wasserstoffs, bezw. Sauerstoffs auf die geformten, pulverförmigen, organischen Verbb., die mit pulverförmigen Leitern erster Klasse gemischt sind, in passenden Leitflüssigkeiten, zum Zweck der Gewinnung des während des Verf. entstehenden Umwandlungsprod. Zweckmäfsig vermischt man Graphit mit der betreffenden, ebenfalls feinst gepulverten organischen Verb. für sich oder in manchen Fällen unter Zusatz von 2—3% Bindung befördernder Mittel (W., A., Toluol oder andere Stoffe) und formt in geeigneter Prefsform, welche vorher auf 40—100° (nicht ganz bis zum F. der etwa schm. Verb.) erhitzt ist, unter einem Drucke von 30—60 Atmosphären zu Platten, Stäben, Cylindern oder dergl. Mit elektrolytischem Wasserstoffe sollen behandelt werden: Hydroxyl- und ähnliche Verbb., wie Kohlehydrate, z. B. *Stärke*, Aldehyde, z. B. *Paraformaldehyd* (Überführung in alkoholartige Spaltungsprodd.), Carboxylverbb., z. B. *Benzoësäure* (Überführung in *Benzaldehyd*), Stickstoffverbb. der aromatischen Reihe, Alkaloide, Eiweifsstoffe und verwandte Stickstoffverbb. (Überführung in *Amidoverbindungen*).

Zur Behandlung mit elektrolytischem Sauerstoff kommen KW-stoffe, z. B. *Anthracen* (Überführung in Oxyanthrachinone), Hydroxylverbb., z. B. *Cellulose* (Überführung in Carboxylverbb.).

Als Leitfl. werden wss. Lsgg. von SS. oder Alkalien verwendet u. in der Regel so gewählt, dafs die ursprünglichen Verbb. in der Leitfl. unl. sind, dagegen die Umwandlungsprodd. in Lsg. gehen, oder in Fällen, wo die Umwandlungsprodd. nicht oder wenig l. indifferente Fll. sind, als spezifisch schwerere Fll. eingeführt.

In der Patentschrift ist die Reduktion von *Benzoësäure* zu *Benzaldehyd* durch einen Strom von $1^1/_2$ Ampère auf den Quadratdezimeter Oberfläche der negativen Elektrode und 12—15 Volt Spannung unter Verwendung von 20%iger Schwefelsäure als Elektrolyt ausführlich beschrieben.

Kl. 12o. Nr. 123747 vom 6/11. 1900. [29/8. 1901].
(Zus.-Pat. zu Nr. 75062 vom 8/9. 93.;
Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. R. 768; C. **94**. II. 184.)

Haarmann & Reimer, Holzminden, *Verfahren zur Darstellung des Cyklocitrals.* Citral läfst sich leicht mit primären Aminen oder solchen Substanzen kondensieren, welche eine freie Amidogruppe enthalten. Werden diese Kondensationsprodd. nach dem Verf. des Patents 75062 mit konz. SS. behandelt, so erhält man die entsprechenden Kondensationsprodd. des Cyklocitrals, aus welchen sich dann leicht das Cyklocitral abspalten läfst. *Citralidenanilin* aus *Citral* und *Anilin*, in trockenem Zustande eine dickflüssige M., läfst man z. B. in stark gekühlte konz. Schwefelsäure eintropfen; man giefst die Mischung auf Eis u. destilliert nach weiterem Verdünnen mit W. im Wasserdampfstrom das *Cyklocitral* über. An Stelle von Citralidenanilin kann man auch vom *Citralidenäthylamin* (aus Citral und Äthylamin), einem dickflüssigen Öl, ausgehen. Beim Ersatz der Schwefelsäure durch Phosphorsäure wird zweckmäfsig gelinde erwärmt.

Kl. 12p. Nr. 123555 vom 11/8. 1900. [30/8. 1901].

Chemische Fabrik Rhenania, Aachen, *Verfahren zur Herstellung einer wasserlöslichen Verbindung des Caseïns mit Phosphorsäure.* Bei der Fällung der Lsgg. des Caseïns in verd. SS. durch Salze ist die Zus. des Nd. je nach der Natur des Salzes verschieden. So wird aus der Lsg. von *Caseïn* in *Phosphorsäure* durch Carbonate und Acetate freies Caseïn, durch Chloride Caseïnchlorhydrat, durch Sulfate ein in W. unl. Nd. gefällt. Zur Darst. einer in W. l. Verb. des Caseïns mit Phosphorsäure bringt man die Lsg. des Caseïns in verd. Phosphorsäure durch ein primäres phosphorsaures Salz zur Ausfällung u. befreit den Nd. durch Auswaschen mit Phosphatlsg. von dem Säureüberschufs. 100 Tle. getrocknetes Caseïn binden annähernd 4 bis 4,5 Tle. Phosphorsäure. Das Prod. bildet ein Nährpräparat, welches zugleich die medizinische Wirkung der Phosphorsäure besitzen soll.

Kl. 12q. Nr. 123115 vom 2/11. 99. [26/8. 1901].

Joseph Turner, Turnerbridge, Huddersfield (Grfsch. York, England), *Verfahren zur Darstellung von Amidosalicylsulfosäure.* o- oder p-Amidosalicylsulfosäure wird erhalten durch Kochen von *o-* oder *p-Nitrosalicylsäure* mit Natriumbisulfit. Das Verf. ist demjenigen der Patentschrift 109487 (vgl. C. **1900**. II. 408) zur Darst. von Sulfosäuren der Amidocarbonsäuren analog, doch müssen bei letzterem die Salze der entsprechenden Nitrocarbonsäuren mit schwefligsauren Salzen in der Wärme behandelt werden.

Die o-Amidosulfosalicylsäure bildet ein braungelbes Pulver, welches viel leichter in W. l. ist als die entsprechende p-Verb.; sie bildet eine fein krystallisierte, gräulich-weifs gefärbte Diazoverbindung, die ebenfalls löslicher als die entsprechende p-Verb. ist; die freie Sulfosäure giebt mit Chromsäure eine gelb-braune Färbung.

Die p-Amidosulfosalicylsäure bildet ein graues Pulver, das in W. nur mäfsig l. ist, dagegen in Alkalien ll. ist; ihre Diazoverbindung ist nur wl. und bildet ein halb krystallinisches Präzipitat; die freie Sulfosäure giebt mit Chromsäure eine rötlich-braune Färbung.

Die Diazoverbindungen beider Säuren verbinden sich mit Phenolen etc. Mit Schwefel und Alkalien erhitzt, ergeben beide Säuren Farbstoffe.

Schlufs der Redaktion: den 26. August 1901.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 2. September 1901.

12o. J. 6097. **Kohlenwasserstoffe**, Verfahren zur Trennung der bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Mineralöle und ähnliche — entstehenden Säuren in schwefelreiche und schwefelärmere Verbindungen. Ichthyol-Gesellschaft Cordes Hermanni & Co., Hamburg. 18/2. 1901.

12q. V. 4096. **Phenylglycin-o-carbonsäure**, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. D. Vorländer und D. R. Freiherr von Schilling, Halle a. S. 6/12. 1900.

22a. F. 13501. **Disazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von gemischten — für Wolle aus o-o-Diamidophenol-p-sulfosäure. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 14/11. 1900.

22a. F. 13668. **Disazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung substantiver — aus p-p-Diamidodiphenylharnstoffdisulfosäure. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 5/1. 1901.

Klasse: 5. September 1901.

12q. K. 20085. **Tetrajodphenolphtalein**, Verfahren zur Darstellung von —. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 31/8. 1900.

30h. C. 9425. **Antiseptikum**, Verfahren zur Herstellung eines Jod und Leim enthaltenden —. Max Cohn, Berlin. 14/11. 1900.

40a. W. 16380. **Schwefel**, Verfahren zur völligen Abscheidung des — aus Schwefelerzen in freiem Zustande. James George Whitlock, Richmond, Virginia, V. St. A. 2/6. 1900.

Anzeigen.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Carlstr. 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.

Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.

Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

R. FRIEDLAENDER & SOHN in BERLIN NW.

Vor Kurzem erschien in unserem Verlage:

Ferd. Tiemann,

Ueber die drei Lemongrasölaldehyde des Herrn W. Stiehl.

50 Seiten in 8. — Preis 1 Mark.

Geschichte und Systematik der

Indigo-Synthesen

mit specieller Berücksichtigung der einschlägigen Patentliteratur.

Von

Arnold Reissert.

27 Seiten gr. 8. — Preis 1 Mark.

Die **Fabrikate** der **W. Haldenwanger**
Sanitäts-Porzellan-Manufaktur

Abdampfschalen, Schmelztiegel, Kasserollen, Mörser etc. etc.
sind durch sämmtliche Handlungen chemisch-pharmaceutischer Apparate
zu beziehen.

Patente Gegr. 1878
BERLIN N.W.
A. Kuhnt & R. Deissler
Gebrauchsmuster

Exportagent,

eingeführt, mit Ia. Referenzen, sucht für Hamburg Vertretung einer leistungsfähigen, eingeführten mit dem Export vertrauten Fabrik der chemischen Branche. Offerten erbeten sub H. C. 2894 an **Rudolf Mosse, Hamburg.**

R. FRIEDLAENDER & SOHN, BERLIN, NW., Carlstr. 11.

Lager-Cataloge:

Chemie: No. 412, 413, 414.

No. 412. Chemie I. Reine Chemie. Geschichte. Alchemie. Zeitschriften. Vermischtes. Lehrbücher. Mineralogische Chemie. Physikal. Chemie.

No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie. Physiologische Chemie. Agricultur-Chemie. Pharmacie. Nahrungsmittel. Wasser. Luft.

No. 414. Chemie III. Chemische Technologie. Explosivstoffe. Oele. Farben. Glas. Papier. Metallurgie. Zucker. Gährungs-Chemie.

Auf Verlangen werden diese Cataloge gratis und franco gesandt.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Carlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Biograph.-litterar. Handwörterbuch
der
wissenschaftlich bedeutenden Chemiker
herausgegeben von
Dr. Carl Schaedler.

Preis gebunden in Leinwand ℳ 3.60.

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente
von
W. Preyer.

104 Seiten gross -8., mit 1 lithogr. Tafel

Preis 4 ℳ.

Flufssäure-Anlagen
baut
J. L. C. ECKELT, Berlin N. 20,
Prinzen-Allee 83.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: J. Leschinski, Berlin.

Nr. 12.
S. 717—752.

1901. Bd. II.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen chemischen Gesellschaft.
Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt
in Leipzig, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren:
Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Ing.-Chemiker P. Dauge in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Prof. Dr. E. Fromm in Freiburg i. B. — J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. Mach in Marburg. — Dr. Th. Posner in Greifswald. — Dr. B. Prager in Berlin. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Dr. O. Ruff in Berlin. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Prof. Dr. M. Siegfried in Leipzig. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

72. Jahrgang (5. Folge. 5. Jahrgang) 1901. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Apparate. Friedrich Böck, Über Vorlesungsexperimente mit dem elektrischen Ofen 717. — A. Kossel, Beschreibung einiger Apparate 717. — Benedict Woringer, Ein Schwimmerdoppelventil als einfaches Hilfsmittel im Laboratorium, um Quecksilber zu heben 719. — P. Philippson, Über die Verwendbarkeit der Schilfschläuche zur Dialyse 719. — Walther Hempel, Über das Zerkleinern von Substanzen 719.

Allgemeine und physikalische Chemie. Geoffrey Martin, Vorläufige Notiz über eine Methode, welche die Erreichung des absoluten Nullpunktes ermöglichen könnte 720. — James Dewar, Der absolute Nullpunkt und damit in Zusammenhang stehende Probleme 720. — H. Erdmann, Über den gegenwärtigen Stand der Atomgewichtsfrage 721. — R. Ladenburg, Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten einiger Körper der Pyridin- und Piperidinreihe nach Drude's Methode 721. — E. Bose, Über Gleichgewichtszustände an Gaselektroden 721. — St. v. Laszczynski, Neuere Arbeiten über Sammler aus anderen Metallen als Blei 722. — Ber Suler, Beiträge zur elektrolytischen Reduktion der Nitrite 722. — Otto Sackur, Über den Einfluſs gleichioniger Zusätze auf die elektromotorische Kraft von Flüssigkeitsketten 722. — J. Bernstein, Ein Versuch zur Theorie der Tropfelektrode 723. — Joseph W. Richards, Ein Korrektionssystem für Wärmeverluste bei kalorimetrischen Versuchen 723. — H. von Steinwehr, Studien über die Thermochemie sehr verdünnter Lösungen 724. — Joseph W. Richards, Einige Abkürzungen bei chemischen Berechnungen 724. — J. A. Groshans, Isobare wässerige Lösungen 725.

Physiologische Chemie. Frederick B. Power, Chemie der Rinde von Robinia Pseudacacia 725. — E. Charabot u. A. Hébert, Unterss. über den Mechanismus der Esterbildung bei den Pflanzen 726. — K. Spiro, Über die Einwirkung der Serumglobuline auf die Gerinnung des Muskelplasmas 726. — H. Lajoux, Unterss. über das Kolostrum der Frauenmilch 726. — Karl Glässner, Über die Vorstufen der Magenfermente 727. — Karl Glässner, Über die örtliche Verbreitung der Profermente in der Magenschleimhaut 728. — Junichi Mochizuki, Zur Kenntnis der tryptischen Eiweiſsspaltung 729. — Martin Jacoby, Über Ricinimmunität 729. — Felix Reach, Unterss. über die Gröſse der Resorption im Dick- und Dünndarm 730. — Katharina Kowalewski und S. Salaskin, Über die Bil-

dung von Harnsäure in der Leber der Vögel 730. — Karl Glässner u. Leo Langstein, Zur Kenntnis der Entstehung der Kynurensäure im Organismus 730.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie. Zirn, Über Abwasserbeseitigung 731. — P. Soltsien, Über eine besondere Art der Verunreinigung von Boden und Wasser mit Zink 731. — Charles Rouchy, Versuche über Reinigung von Schmutzwasser mittels der bakteriologischen Methode 732. — A. Hippius, Ein Apparat zum Pasteurisieren der Milch im Hause 732. — Middelton, Beitrag zur Unterscheidung gekochter von ungekochter Milch 732. — P. Carles, Stärkemehle, Mehle und Griese bei der Ernährung 733. — Siro Grimaldi, Über eine neue Verfälschung von Speiseteig (pasta alimentare) 733.

Pharmazeutische Chemie. Friedrich Eschbaum, Neue Tropfstäbe 733. — Utz, Unterss. über den Sublimatgehalt von Kalomeltabletten 733. — Kerkhof, Über Solvosalkalium und Solvosallithium 734. — Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten 734.

Agrikulturchemie. B. Schulze, Düngebedürfnis der Böden 735. — F. Garrigou, Nutzbarmachung der Weinschlempen und der durch Krankheit verloren gegangenen Weine als Dünger 735. — Ulderigo Somma, Über die Iris oder Schwertlilie in Toskana 735. — P. P. Dehérain, Die Versuchsfelder zu Grignon 736. — Pietro Scarafia, Chemische Zusammensetzung und Nährwert der Malzkeime und der Trockenrückstände gekeimter Gerste aus italienischen Bierbrauereien 736. — Floriano Guerrieri, Der Weintrester als Viehfutter im Vergleich mit Heu und Stroh 737.

Mineralogische und geologische Chemie. C. Doelter, Über die Bestimmung der Schmelzpunkte bei Mineralien und Gesteinen 737. — V. Neuwirth, Magnetit im Granit von Wiesenberg in Mähren 738. — J. Joly, Der Kreislauf des Salzes und die geologische Zeit 738. — William Ackroyd, Über den Kreislauf des Salzes und seinen Zusammenhang zu chemisch-geologischen Problemen 739. — F. E. Wright, Die foyaitisch-theralitischen Eruptivgesteine der Insel Cabo Frio, Rio de Janeiro, Brasilien 739. — W. W. Fisher, Alkalische Wässer aus Kalkformationen 739. — E. Ludwig und Th. Panzer, Über die Therme von Monfalcone 740.

Analytische Chemie. A. Ebeling, Rhodankalium als Indikator bei der Reduktion von Eisenoxyd- zu Oxydulverbb. 740. — C. A. Jungclaussen, Phenolphtaleïn als Indikator bei den Sättigungsanalysen des D. A. B. 740. — H. Pellet, Bestimmung des Schwefels in Pyriten, Schlacken, Brennstoffen etc. 741. — Otto Schmatolla, Eine Bestimmung von Chlor neben Jod und Brom 741. — W. E. Ridenour, Bestimmung von Alkalihydrat in Gegenwart von Carbonat 741. — M. Nencki und J. Zaleski, Über die Bestimmung des Ammoniaks in tierischen Flüssigkeiten und Geweben 741. — A. G. Mac Kenna, Analyse von Wolfram- und Chromstahl 742. — Max Liebig jr., Zur volumetrischen Bestimmung des Bleisuperoxyds in der Mennige 743. — P. Truchot, Die Probenahme behufs Analyse von industriellem Schwarzkupfer 743. — H. Ost u. W. Klapproth, Die Fällung des Zinns aus seinen Sulfosalzen und seine Trennung von Antimon durch Elektrolyse 743. — H. Steudel, Über den Nachweis von Amidozuckern 743. — Ad. Langfurth, Zum Nachweis von Bierhefe in Preſshefe nach Bau 744. — Uhlenhut, Weitere Mitteilungen über die praktische Anwendung meiner forensischen Methode zum Nachweis von Menschen- und Tierblut 744. — M. E. Pozzi-Escot, Nachweis von Alkaloiden auf mikrochemischem Wege 744. — H. Quantin, Beobachtungen zu der Handelsanalyse des Weinsteins 744. — Ernst Gutzeit, Eine Methode, das spezifische Gewicht des Milchplasmas und des Milchfettes in Milch zu bestimmen 744. — Matteo Spica, Unters. und Nachweis von Citronensäure im Wein 745. — Otto Schmatolla, Wertbestimmung von Spiritus saponatus 745. — Giuseppe Sesti, Beitrag zur Analyse der Tanninsubstanz 745.

Technische Chemie. W. E. Ridenour, Die Chemie der Abscheidungen in Dampfkesseln 746. — J. Bronn, Die Fabrikation der Thonerde und der schwefelsauren Thonerde 746. — Fr. Bubák, Pilze der Rübenknäule 747.

Patente 747.

Namenregister.

Ackroyd, W. 739.
Bernstein, J. 723.
Böck, F. 717.
Bose, E. 721.
Bronn, J. 746.
Bubák, F. 747.
Carles, P. 733.
Charabot, E. 726.
Dehérain, P. P. 736.
Dewar, J. 720.
Doelter, C. 737.
Ebeling, A. 740.
Erdmann, H. 721.
Eschbaum, F. 733.
Fisher, W. W. 739.
Garrigou, F. 735.
Glässner, K. 727. 728. 730.
Grimaldi, S. 733.
Groshans, J. A. 725.
Guerrieri, F. 737.
Gutzeit, E. 744.
Hébert, A. 726.
Hempel, W. 719.
Hippius, A. 732.
Horodyński, W. 742.
Jacoby, M. 729.
Joly, J. 738.
Jungclaussen, C. A. 740
Kerkhof 734.
Klapproth, W. 743.
Kossel, A. 717.
Kowalewski, K. 730.
Ladenburg, R. 721.
Lajoux, H. 726.
Langfurth, A. 744.
Langstein, L. 730.
Laszczynski, S. v. 722.
Liebig jr., M. 743.
Ludwig, E. 740.
MacKenna, A. G. 742.
Martin, G. 720.
Middelton 732.
Mochizuki, J. 729.
Nencki, M. 741.
Neuwirth, V. 738.
Ost, H. 743.
Panzer, T. 740.
Pellet, H. 741.
Philippson, P. 719.
Popoff 742.
Power, F. B. 725.

Chemisches Central-Blatt.

1901 Band II. Nr. 12. 18. September.

Apparate.

Friedrich Böck, *Über Vorlesungsexperimente mit dem elektrischen Ofen.* In dem zwischen Kohlenelektroden überspringenden Flammenbogen erzielt man eine fast quantitative Umwandlung elektrischer Energie in jene der Wärme; es treten im wesentlichen keine Reaktions- oder Verbrennungsprodd. mit ihren nachteiligen Folgen auf, es ist keine chemische Arbeit zu leisten, und so kann man selbst in dem Falle, wo die vom Strome gelieferte Wärme auf das zu erhitzende Material übertragen, also zu chemischer Arbeit ausgenutzt wird, dieses Temperaturen aussetzen, welche die auf anderen Wegen erreichbaren noch weit übersteigen. — Vf. demonstriert an dem elektrischen Ofen die Höhe der mit diesem App. erreichbaren Temperatur und das Verhalten, sowie die Rk. einzelner Körper bei derselben.

Man bedarf für den elektrischen Ofen eine Stromanlage von mindestens 80 bis 100 Ampère bei etwa 110 Volt Spannung; durch einen geeigneten Widerstandsapp. läfst sich die Stromstärke beliebig variieren und sprungweise bis zu 120 Ampère steigern. Bei der Beschreibung des elektrischen Ofens beschränkt sich Vf. auf den *Universalofen von Borchers* und auf eine von ihm für Vorlesungszwecke ersonnene Konstruktion. Es giebt Öfen mit Lichtbogen und solche mit Widerstandserhitzung (Kurzschlufsöfen). Bei ersteren gelingt es, die rein thermische Wirkung des Lichtbogens von der elektrolytischen des Stromes zu trennen, wenn letzterer das Reaktionsmaterial selbst durchfliefst. Der Vf. demonstriert die Ausnutzung des Lichtbogens. — Die Widerstandserhitzung wird praktisch viel verwendet. Auf diesem Prinzip beruht der BORCHERS'sche Universalofen, dieser gestattet aber auch die Lichtbogenerhitzung, zugleich ist er als „Abstichofen" verwendbar.

Der vom Vf. wiedergegebene Vortrag enthält Zeichnungen des BORCHERS'schen Ofens und zugleich solche von dem vom Vf. für Vorlesungsexperimente konstruierten Ofen. Als Ofenblöcke benutzt Vf. für seinen Ofen ein Gemisch von weifsem Reibsand (Kalksteinsand) mit Gips. Die mittels dieses Ofens zu erzielenden Temperaturen lassen sich an dem Verhalten von Magnesia und Kalk, der zum Schmelzen gebracht werden kann, demonstrieren. Der geschmolzene CaO ist wachsähnlich, durchscheinend und besitzt vollkommen krystallinisches Gefüge. Er zeigt sich dem W. gegenüber sehr widerstandsfähig und ist darin erst nach 72 Stunden zerfallen. Leichter als Kalk schm. Thonerde. Die geschmolzene Thonerde erstarrt krystallinisch, ritzt Glas leicht und gleicht ganz dem natürlichen krystallinischen Korund. Mittels des Ofens läfst sich ferner die Dest. von Ag, ferner die Darst. von Calciumcarbid, auch von Siliciumcarbid und das Schmelzen von SiO_2 vorführen. (Österr. Chemiker-Ztg. 4. 370—74. 15/8. [18/5.*] Ver. Österr. Chem. Wien.) PROSKAUER.

A. Kossel, *Beschreibung einiger Apparate.* I. Natriumpresse zur Herstellung von $^1/_{10}$ n. Lsgg. Der App. dient dazu, behufs Darst. von $^1/_{10}$ n. Natronlauge Na-Mengen von genau bestimmtem Gewichte in Drahtform auszupressen; es wird so das Abwägen des Natriums umgangen, welches sonst nötig ist, wenn man

bei der Darst. von $^1/_{10}$ n. Lauge von metallischem Na ausgehen will. *C* (Fig. 43) ist ein zur Aufnahme des Na bestimmter eiserner Cylinder, in welchem durch die Schraube *S* ein Stempel auf und ab bewegt werden kann, der das im Cylinder enthaltene Na in Drahtform auspreſst. An die Mutter der Schraube *M* wird von unten her der Cylinder *C* und an diesen die mit Preſsloch versehene Kappe *K* angeschraubt. Schraube *S* trägt an ihrem oberen Ende eine mit 100 Teilstrichen versehene Teilscheibe *T*, deren Stellung mittels des Index J abgelesen wird; ganze Umdrehungen der Schraube werden gezählt. An jedem App. ist die durch genaue Aichung festgestellte Anzahl von Umdrehungen verzeichnet, welche nötig ist, um genau 1,15 g Na — entsprechend 500 ccm $^1/_{10}$ n. Lauge — herauszupressen.

Zur Herstellung der $^1/_{10}$ n. Lauge wird ein mittels Korkbohrers ausgestochenes Stück Na in Cylinder *C* gebracht, dann Schraube *S* so lange gedreht, bis das Na eben aus dem Preſsloch tritt, das hervorragende Stück des Na-Drahtes hart am Preſsloch abgeschnitten und die Stellung der Teilscheibe *T* abgelesen. Dann wird ein mit 30 ccm A. gefülltes Becherglas untergestellt, genau die zur Auspressung von 1,15 g Na nötige Zahl von Umdrehungen der Schraube *S* ausgeführt u. der Draht wieder hart am Preſsloch abgeschnitten. Nach völliger Lsg. des Na im A. wird mit W. auf 500 ccm aufgefüllt. Gröſster beobachteter Fehler beim Abpressen des Na ± 0,6 mg Na.

II. Eine neue Form der Zentrifuge. Die Konstruktion derselben unterscheidet sich von der gewöhnlichen im wesentlichen dadurch, daſs sich die zu zentrifugierende Fl. in flachen, in der Nähe der Peripherie angeordneten Glasgefäſsen befindet. Diese Glasgefäſse sind in gleichgeformten Blechgefäſsen untergebracht, welche letzteren an den Speichen des Zentrifugenrades in schräg nach unten und auſsen gehenden Schlitzen, durch federnde Stifte getragen, aufgehängt sind.

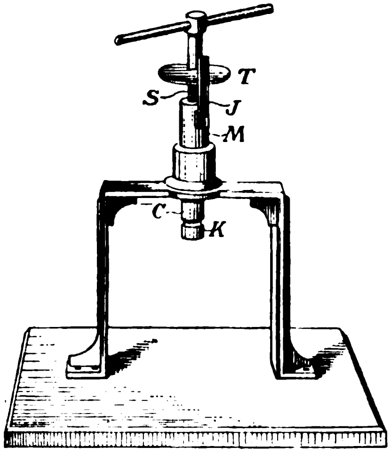


Fig. 43.

Fig. 44.

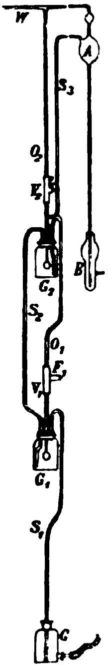


Fig. 45.

III. Apparat zur Zerkleinerung tierischer Organe. Die Zerkleinerung der Organe wird durch den App. in der Weise bewirkt, daſs dieselben in hartgefrorenem Zustande durch eine Fräsevorrichtung in eine schneeartige Masse verwandelt werden. Der App. besteht aus einer Welle, die durch eine Schnurscheibe in Bewegung gesetzt werden kann (1500 Umdrehungen in der Minute), und die einen mit

vier Messern versehenen Rotgufskörper trägt. Das hartgefrorene Organ wird den Messern durch einen mittels Kurbel verschiebbaren Schlitten, an dessen vorderem Ende es angefroren ist, stetig zugeführt. Die Messer sind von einem Mantel umgeben, in dessen Innenraum die von den Messern abgeschabte schneeartige Masse hineingeschleudert wird. Bezüglich der Einzelheiten wird auf das mit Abbildung versehene Original verwiesen. Eine Ratte wird durch den Apparat in höchstens 6 Minuten zerkleinert.

Sämtliche Apparate sind von Max Rinck, Mechaniker am physiol. Institut in Marburg, auf Veranlassung des Vf.'s konstruiert. (Ztschr. physiol. Ch. 33. 1—8. 7/8. Heidelberg. Physiol. Inst.) Burian.

Benedict Woringer, *Ein Schwimmerdoppelventil als einfaches Hilfsmittel im Laboratorium, um Quecksilber zu heben.* Die Einrichtung des Ventils und seine Anwendung ergiebt sich aus den Figg. 44 u. 45 und den folgenden Erläuterungen. Durch Heben des Schwimmers *S* wird durch die nach aufsen gerichtete Bewegung des Stiftes *CD* die Platte *F* abgehoben, die Öffnung *O* dagegen geschlossen. Die Zahl der anzubringenden Ventile hängt von der Höhe ab, über die das Quecksilber zu heben ist. Für 130 cm genügt 1, für jede 65—70 cm mehr ist ein weiteres Ventil anzubringen. Infolge des durch die bei *W* in Thätigkeit gesetzte Wasserstrahlpumpe erzeugten Unterdruckes bewegt sich das in *G* befindliche Quecksilber nach G_1, hebt dort den Schwimmer, wodurch O_1 geschlossen, F_1 mit der Atmosphäre in Verbindung gebracht und damit ein Druckunterschied hergestellt wird, wodurch der Inhalt von G_1 nach G_2 gedrückt wird. Dadurch sinkt der Schwimmer in G_1 wieder, Quecksilber tritt von *G* nach G_1 von da nach G_2 und schliefslich durch die Bethätigung des Ventils in G_2 nach *A* durch S_2, resp. in die um Barometerhöhe tiefere offene Flasche *B*. Werden letztere und *G* mit dem bekannten Quecksilberreinigungsapparat in Verbindung gebracht, so ist mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe ein oftmaliger Kreislauf ohne äufsere Beihilfe ermöglicht. (Ann. d. Physik [4] 6. 211—13. 16/8. Grunewald-Berlin.) Böttger.

P. Philippson, *Über die Verwendbarkeit der Schilfschläuche zur Dialyse.* Die die Internodienhöhlung von Phragmitis communis innen auskleidende Membran, von der Wand des Schilfrohres abgelöst und an einem Ende mit einem Seidenfaden zugebunden, findet in der Bakteriologie schon lange als Dialysierschlauch Verwendung. Nach dem Vf. eignen sich die Schilfschläuche aber auch sonst in vielen Fällen zum Ersatz des Pergamentpapieres bei der Dialyse. Nicht durchlässig sind die Schilfschläuche für kolloidales Eisenoxyd, den gröfsten Teil des käuflichen Wasserglases, Glykogen, koagulable Eiweifskörper, Heteroalbumose, Trypsin und den gerinnungshemmenden Bestandteil des Blutegelextrakts. Sehr brauchbar sind die Schilfschläuche zur Bestimmung des diffusiblen Blutalkalis: bei Verwendung von physiologischer NaCl-Lsg. als Aufsenfl. und Schütteln der Dialysierschläuche ist der Übertritt von Alkali aus dem Serum ins Aufsenw. bereits nach 2—6 Stunden beendet. (Beit. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1. 80—82. 19/8. Strafsburg. Physiol.-chem. Inst.) Burian.

Walther Hempel, *Über das Zerkleinern von Substanzen.* Die Beobachtung, dafs Achatschalen schon nach verhältnismäfsig kurzer Zeit eine ganz deutlich sichtbare Abnutzung zeigten, veranlafste den Vf. zu systematischen Verss., welches Material für Reibschalen das beste sei. Gufseisen, Flufseisen u. Porzellan schieden bald aus. Achatschalen werden an Widerstandsfähigkeit durch Schalen aus gewöhnlichem grünen Flaschenglas schon bedeutend übertroffen.

Das beste Material für Reibschalen ist unzweifelhaft gehärteter Stahl; während bei ganz gleicher Beanspruchung Stahl nur 5 mg abgab, verlor die Achatreibschale 41 mg. Sie lassen sich sehr billig in der Weise herstellen, dafs man aus einem Stück

viereckigen Stahlblechs mittels einer Presse die Schale prefst, die vier Ecken mit Löchern für versenkte Schrauben versieht und dann das ganze Blech so stark wie möglich härtet. Die so hergestellte harte Blechschale wird dann auf einen passend geformten Holzblock geschraubt u. auf der Drehbank von allen anhaftenden Oxydschichten befreit. Ein Polieren ist unnötig. Zum Aufheben dient ein gut schliefsender Kasten, in welchem sich ein Gefäfs mit kohlensaurem Kalium befindet. (Z. f. angew. Ch. 14. 843—44. 20/8.) Woy.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Geoffrey Martin, *Vorläufige Notiz über eine Methode, welche die Erreichung des absoluten Nullpunktes ermöglichen könnte.* Der Vf. glaubt, dafs sich durch den Peltiereffekt an der Lötstelle eine hinreichend tiefe Temperatur bei entsprechender Richtung des Stromes erzeugen lassen wird, wenn es gelingt, die Erwärmung infolge der Umwandlung elektrischer in Wärmeenergie u. durch Wärmeleitung von heifseren Stellen zur kälteren hinreichend zu verkleinern. Die Joule'sche Wärme, die bekanntlich c^2r (r = Widerstand) ist, wird, da r mit sinkender Temperatur stark abnimmt, bei einer Temperatur, die nur 13—14° höher als der absolute Nullpunkt liegt, jedenfalls nahezu Null sein. Die Erwärmung infolge Wärmeleitung hofft der Vf. durch geeignete thermoelektrische Kühlung der Stromleitung verhindern zu können. Der Vf. mifst der Verwirklichung dieses Zieles deshalb besondere Bedeutung bei, weil nur unter diesen Bedingungen, wo Bewegungen von Teilchen von molekularen Dimensionen aufhören, die inneren Schwingungen der Atome untersucht werden können. (Chem. News 84. 73. 19/8. [3/8.] Bristol.) Böttger.

James Dewar, *Der absolute Nullpunkt und damit in Zusammenhang stehende Probleme.* Die untere Grenze der Temperatur, die bei Anwendung von festem Wasserstoff erreicht werden kann, liegt bei 13°. Die latente Verdampfungswärme von fl. H in der Nähe des Kp. beträgt etwa 200, die latente Schmelzwärme von festem H etwa 16 Einheiten. Die mittlere spezifische Wärme des fl. H zwischen der Schmelz- und Siedetemperatur beträgt etwa 6, woraus sich ergiebt, dafs Wasserstoff (wie auch Stickstoff) dem Gesetze von Dulong u. Petit folgen, und dafs H die gröfste bekannte spezifische Wärme hat. Die Oberflächenspannung von H ist beim Kp. etwa $^1/_5$ derjenigen von fl. Luft unter gleichen Bedingungen und jedenfalls nicht gröfser als $^1/_{35}$ der Oberflächenspannung des W. bei gewöhnlicher Temperatur. Der Brechungsindex des fl. H ist 1,12 in Übereinstimmung mit der Theorie, welche 1,11 fordert.

Über die Methode zur Isolierung von Xenon und Krypton ist schon (S. 677) berichtet worden.

Eine Unters. mit 15 Widerstandsthermometern bis zum Kp. des fl. H ergab, dafs diese Thermometer in diesem Temperaturgebiet jedenfalls nicht zu Temperaturbestimmungen geeignet sind. Der Kp. für H wurde am niedrigsten mit dem Goldthermometer gefunden (23,5° gegen 20,5 mit dem Gasthermometer), dann folgen Platin, Silber; Kupfer und Eisen zeigen gegenüber Gold einen Unterschied von 26, resp. 32 Grad. Die Widerstandsabnahme der genannten Metalle ist aufserordentlich, so beträgt beim Kp. des fl. H der Widerstand für Kupfer $^1/_{105}$, für Gold $^1/_{30}$, Platin $^1/_{35}$—$^1/_{17}$, Silber $^1/_{24}$, Eisen $^1/_8$ von dem beim E. des Eises.

Die Verss. zur Verflüssigung des *Heliums* haben ergeben, dafs, obwohl das Gas durch Expandieren unter gleichzeitiger Kühlung mit festem Wasserstoff auf 9—10° gebracht wurde, keine wahrnehmbare Verflüssigung eintrat. Die kritische Temperatur liegt jedenfalls unterhalb 9°, der Kp. wahrscheinlich bei 5°. Die Verflüssigung wird wahrscheinlich ausführbar sein, wenn Helium demselben Verfahren wie Wasserstoff unterworfen wird, nur mit dem Unterschiede, dafs an Stelle der fl. Luft fl. H zur

Kühlung zu verwenden wäre. Zur Erreichung des absoluten Nullpunktes auf 1° wäre Helium nicht geeignet, vielmehr müfste es ein Gas sein, welches im Vergleich zu Helium viel schwerer verflüssigbar als dieses im Vergleich zu Wasserstoff ist.

Von besonderem Interesse ist die Beobachtung, dafs die Phosphoreszenz vieler Stoffe beim Abkühlen bis zur Temperatur des fl. H aufserordentlich zunimmt. Stoffe, welche Strahlen aussenden, sind ungeschwächt wirksam, wenn auch die photographische Wirkung abnimmt. Krystalle, wie Platinocyanide und Urannitrat werden für einige Zeit selbstleuchtend. Während des Ansteigens der Temperatur findet diese Erscheinung, wie die damit in Zusammenhang stehende elektrische Entladung noch statt. Infolge der hohen elektrischen Entladung sinkt auch z. B. Urannitrat mit der Dichte 2,8 in fl. Luft mit der Dichte 1 nicht unter, sondern setzt sich am Rande des Gefäfses fest. (Chem. News **84**. 49—51. 4/8.) Böttger.

H. Erdmann, *Über den gegenwärtigen Stand der Atomgewichtsfrage.* Der von Clarke (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 90; C. **1901**. I. 992) erstattete achte Bericht der amerikanischen Atomgewichtskommission veranlafste Vf., auf die grofsen Unterschiede hinzuweisen, welche die Landolt'sche Tabelle für einige Elemente aufweist. Vf. giebt eine eigene Tabelle, daneben die von Clarke und Landolt aufgestellten Tabellen, sämtlich auf H = 1 berechnet. Das Atomgewicht des Tellurs wird schon unter Berücksichtigung der neuesten Arbeit von Koethner zu 126,73 angegeben. Vf. hält es für dringend wünschenswert, endlich die Gründe zu erfahren, aus denen von Landolt Palladium = 105,2 gesetzt worden ist (Z. f. angew. Ch. **14**. 841—43. 20/8. 7. Mitteilung aus dem Unterrichtslaboratorium für angewandte Chemie zu Halle.) Woy.

R. Ladenburg, *Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten einiger Körper der Pyridin- und Piperidinreihe nach Drude's Methode.* Die besonders sorgfältig gereinigten Stoffe ergaben folgende Werte für die Dielektrizitätskonstante *K.* bei 22°:

	K.	Kp. Grade		*K.*	Kp. Grade
Pyridin	12,56	—	Piperidin	4,33	104—106
α-Pikolin	9,46	128	α-Pipekolin	3,55	116—117
β-Pikolin	10,71	141—143	d-Coniin	3,03	164—165
α-Äthylpyridin	8,56	—	α-Isopropylpiperidin	2,95	155—156
α-Conyrin	7,36	—	s-Trimethylpiperidin	3,06 !	—
α-Isopropylpyridin	7,68	156	N-Methylpiperidin	2,90	106—107
α-β′-Methyläthylpyridin	7,95	174	N-Äthylpiperidin	2,49	127—128
α-α′-Lutidin	7,23	—	N-Isopropylpiperidin	2,26	148
s-Trimethylpyridin	6,64 !	—	N-Methyl-α-pipekolin	2,17 !	—

Bei den mit (!) versehenen Zahlen sind gröfsere Fehler (über 1—2%) nicht ausgeschlossen. Die substituierten Derivate zeigen kleinere Werte als die Ausgangsstoffe, und zwar wächst die Abnahme mit der Zahl der C-Atome im eingeführten Alkyl und mit der Zahl der ersetzten Wasserstoffe. Die Abnahme ist ferner um so gröfser, je näher die Alkylgruppe dem Stickstoff steht. (Z. f. Elektrochemie **7**. 815 bis 817. 22/8. Breslau. Physikal. Inst.) Böttger.

E. Bose, *Über Gleichgewichtszustände an Gaselektroden.* Der Inhalt dieser Abhandlung ist im wesentlichen schon früher (S. 611) mitgeteilt worden. Etwas eingehender geht der Vf. auf die Benennung von Gaselektroden ein in den Fällen, wo das Gas mit dem Lösungswasser (wie Chlor: $Cl_2 + H_2O = H^{\cdot} + Cl' + HClO$) oder mit dem zugesetzten Elektrolyt, z. B. Sauerstoff mit H_2SO_4, unter B. von Überschwefel-

säure reagiert. Solange die fragliche Elektrode nicht arbeitet, ist die Benennung willkürlich, wenn es auch wohl zweckmäfsig ist, dieselbe nach dem Ausgangsmaterial zu wählen. Im arbeitenden Zustande geschieht die Definition am besten nach dem Stoff, durch dessen Zu-, resp. Abfuhr der Zustand der Elektrode unverändert erhalten wird. (Z. f. Elektrochemie 7. 817—21. 22/8.) Böttger.

St. v. Laszczynski, *Neuere Arbeiten über Sammler aus anderen Metallen als Blei.* Von den neueren Vorschlägen ist besonders der von T. v. Michalowski, welcher PbO_2 durch Nickeloxyd ersetzen will, von gröfserer Tragweite. Und zwar ist die Kombination Zn | KOH | Ni_2O_3 besonders geeignet, für die sich nach der Thomsen'schen Regel eine elektromotorische Kraft von 1,84 Volt berechnet. Die mittlere Entladungsspannung ist 1,60 Volt, wächst aber mit Vergröfserung der Entladezeit. Für Zwecke, bei denen die Zellen transportiert werden müssen, ist dieser Typus weniger geeignet, da die durch die Gewichtsverminderung bedingte Einschränkung der Menge des Elektrolyts eine unregelmäfsigere Bethätigung zur Folge hat. Diesen Anforderungen entspricht der Jungner'sche Sammler, dessen Elektroden poröses Kupfer, resp. Silberperoxyd sind. An Stelle des Kupfers ist auch die Verwendung von Kadmium in Vorschlag gebracht worden. Der Edison'sche Sammler, mit einer Eisenelektrode für Kupfer, ist nach demselben Prinzip gebaut. Nickel ist nach Verss. des Vf.'s nicht geeignet, da die Kapazität nach einmaligem Laden stark abnimmt. Ein weiterer Vorschlag, der auf der Rk. zwischen Zn | $2KHCO_3$ | Ni_2O_3 beruht, ist praktisch wegen der Löslichkeit des Nickels in Bicarbonatlsg. nicht verwertbar. (Z. f. Elektrochemie 7. 821—27. 22/8. [10/7.] Warschau.) Böttger.

Ber Suler, *Beiträge zur elektrolytischen Reduktion der Nitrite.* Nach einer Übersicht über die diesen Gegenstand betreffenden Litteratur teilt der Vf. die zur Bestimmung von Hydroxylamin und Ammoniak benutzten analytischen Methoden mit. Das erstere wurde in der Weise bestimmt, dafs zu einer abgemessenen Menge kochender Fehling'scher Lsg. aus einer Bürette so lange Kathodenfl. gegeben wurde, bis Entfärbung eintrat. Nitrit u. Ammoniak beeinträchtigen diese Rk. nicht. Die Bestimmung des Ammoniaks wurde durch Dest. einer bestimmten Flüssigkeitsmenge mit Kupfersulfat und Kalilauge (1 : 3), wobei das Hydroxylamin unter B. von N_2O zerstört wird, ausgeführt. Das Nitrit bestimmt der Vf. mit $KMnO_4$, doch hat er festgestellt, dafs eine quantitative Überführung in Ammoniak durch Kochen mit Eisenoxydulhydrat bewirkt werden kann. — Die elektrolytischen Verss., bei denen Zinkkathoden benutzt wurden, waren besonders auf den Einflufs der Konzentration, der Stromdichte u. der Temperatur gerichtet. Der Einflufs der Konzentration äufsert sich beim Hydroxylamin in einer Zunahme der Ausbeute mit der Verdünnung. Für Ammoniak liegen die Verhältnisse umgekehrt. Das Maximum für NH_3 liegt bei 15%, das Minimum für Hydroxylamin bei 25%. Die günstigste Stromdichte ist 2 Ampère für 1 qdm. Mit Vergröfserung der Stromdichte verschiebt sich das Verhältnis der beiden Prodd. zu Ungunsten des Ammoniaks. Die abweichende Beobachtung von Ihle (Z. physik. Ch. **19**. 572) hängt vielleicht damit zusammen, dafs Ihle Platinelektroden verwendete. Bei Erhöhung der Temperatur sinkt die Hydroxylaminausbeute sehr stark. Die B. von untersalpetriger S. hat der Vf. nicht beobachtet. Die Anodenfl. war eine konz. Lsg. von Natriumcarbonat. (Z. f. Elektrochemie 7. 831—42. 847—55. 22/8. Charlottenburg. Lab. d. Kgl. Techn. Hochschule.) Böttger.

Otto Sackur, *Über den Einflufs gleichioniger Zusätze auf die elektromotorische Kraft von Flüssigkeitsketten.* Ein Beitrag zur Kenntnis des Verhaltens starker Elektrolyte. Der Vf. giebt eine thermodynamische Ableitung der Gleichung, über deren Prüfung schon mitgeteilt worden ist (S. 612). — Die Verss., den Disso-

ciationsgrad in Lsgg. zweier Elektrolyte zu berechnen, wurden an Gemischen von KCl u. KNO_3 ausgeführt. Aus den Messungen an Ketten des Typus:

$$AgAgCl \mid c_1 KCl \gamma KNO_3 \mid \gamma KNO_3 c_2 KCl \mid AgClAg$$

wurden die relativen Konzentrationen des Chlorions u. unter der Voraussetzung der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes u. der von JAHN angegebenen Dissociationskonstante des KCl die absoluten Konzentrationen berechnet. Nach der Gleichung $H = c(u + v) + \gamma(u + v')$, wo u, v u. v' die bekannte Bedeutung haben, kann γ (die Konzentration der Dissociationsprodd. des KNO_3) ermittelt werden. Die berechneten Werte sind besonders für die höheren Nitratkonzentrationen gröfser als die Gesamtkonzentrationen des Nitrats, was entweder infolge der Ungültigkeit des Massenwirkungsgesetzes von unrichtigen c-Werten oder von mit der Ionenkonzentration veränderlichen Beweglichkeiten herrühren kann. Zur Entscheidung über diese beiden Möglichkeiten bestimmte der Vf. die Leitfähigkeit an Gemischen von KCl u. NaCl, resp. KCl u. HCl, u. verglich diese Werte mit den nach dem Massenwirkungsgesetz und unter Berücksichtigung der Veränderlichkeit der Beweglichkeit mit der Ionenkonzentration berechneten. Über diese Ergebnisse s. S. 612. Des weiteren diskutiert der Vf. die Ansicht von v. STEINWEHR (S. 160) über die Erklärung der Abweichung starker Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetz. (Z. physik. Ch. **38**. 129—62. 22/8. Breslau. Physik.-chem. Abteil. d. Chem. Inst. d. Univ.) BÖTTGER.

J. Bernstein, *Ein Versuch zur Theorie der Tropfelektrode.* Der Vf. hat die Änderung der Potentialdifferenz zwischen einer Tropfelektrode und einer ruhenden Quecksilberschicht gegen verd. H_2SO_4 mit Hilfe eines schnell reagierenden Kapillarelektrometers beobachtet u. photographiert. Er fand, dafs der Wert konstant bleibt, solange die B. des Tropfens dauert, dafs dagegen mit dem Abreifsen eine aufserordentlich rasch verlaufende Stromschwankung in der Richtung vom tropfenden Quecksilber durch den Elektrolyt zum ruhenden Quecksilber eintritt. Aus dem Vergleich mit dem zeitlichen Verlauf der Stromkurve eines $^1/_{101}$ Daniellelementes im Elektrometer konnte abgeleitet werden, dafs die Potentialdifferenz zwischen der Quecksilberfläche und verd. H_2SO_4 in 0,015″ auf etwa 0,84 ihres Endwertes ansteigt. Eine im Anfang der Schwankung eintretende kurze entgegengesetzte Bewegung des Quecksilbermeniskus bringt der Vf. mit dem Rückgang des Fadens, von welchem der Tropfen abreifst, in der Kapillare in Zusammenhang. (Z. physik. Ch. **38**. 200 bis 204. 22/8. Halle.) BÖTTGER.

Joseph W. Richards, *Ein Korrektionssystem für Wärmeverluste bei kalorimetrischen Versuchen.* Da die gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung der Wärmeverluste eines Kalorimeters während eines Experiments nur annähernd genau sind, ist es vorzuziehen, den Wasserwert des Kalorimeters rein experimentell zu bestimmen. Das leere Kalorimeter wird in einem kühlen Raum auf konstante Temperatur gebracht. Man füllt es dann in einem anderen Raum mit W., welches dort bei höherer Temperatur völlig konstant gehalten ist, nachdem man vorher die Temperatur des leeren Kalorimeters, des einfliefsenden W. und den Beginn der Füllung notiert hat. Das Kalorimeter wird in den ersten Raum zurückgebracht, und man liest unter ständigem Rühren die Temperatur nach 1, 2, 3 etc. Minuten vom Beginn der Füllung gerechnet ab. Man erhält so die Temperatur des leeren Kalorimeters t_0, die des einfliefsenden W. T und die Temperatur nach 1, 2, 3 etc. Minuten t_1, t_2, t_3. Dann hat das warme W. beim Fallen von T auf $t_1°$ abgegeben: $W \cdot (T - t_1)$ Kalorien. Das ganze Kalorimeter ist unterdessen gestiegen von t_0 bis $t_1°$ und ist erwärmt worden um $(t_1 - t_0)°$. Dividiert man nun die vom Kalorimeter in der ersten Minute verlorenen Kalorien durch das Ansteigen der Temperatur des gesamten Kalorimeters über den Ausgangspunkt, so erhält man den Wasserwert des Kalorimeters für eine

Minute. Analog kann man denselben für 2, 3 etc. Minuten berechnen, und die erhaltenen Werte stellen alle überhaupt möglichen Verluste vollständig dar.

Die Anwendung der Korrektionen kann nach verschiedenen Methoden erfolgen. Am besten ist es, bei der Mischungsmethode die theoretische Temperatur zu berechnen, welche die Mischung gehabt haben würde, wenn überhaupt kein Wärmeverlust eingetreten wäre. Vf. bespricht die hierbei erforderlichen Erwägungen näher mit Rücksicht auf pyrometrische Verss. unter Anwendung eines Kupferballs u. führt an einem der Praxis entnommenen Beispiel eine derartige Rechnung vollkommen durch. (Journ. Franklin Inst. **152**. 81—89. 11/8. [23/5.] Lehigh University. Metallurgical Laboratory.) FAHRENHORST.

H. von Steinwehr, *Studien über die Thermochemie sehr verdünnter Lösungen.* Zur Messung von Wärmeausgleichungen, die nur Temperaturänderungen um 0,01° bewirken, sind selbst empfindliche Thermometer und Bolometer nicht geeignet. Dagegen sind nach dem Vf. Thermoelemente geeignet, Temperaturunterschiede von einigen Zehntausendstelgraden mit hinreichender Genauigkeit zu messen. Das Prinzip der Methode zur Bestimmung der Wärmetönung bestand darin, daſs die zu messende Energiegröſse mit einer bekannten verglichen wurde. Und zwar wurde entweder die zu messende Wärmetönung durch eine genau bestimmbare Wärmemenge kompensiert, wobei Thermoelemente als Nullinstrumente benutzt wurden, oder die Galvanometerausschläge bei unbekannten Energiewerten wurden auf die bekannter bezogen. Es wurden immer zwei Kalorimeter von ziemlich gleicher Kapazität benutzt. Die Kompensation geschah dann in dem einen, wenn im anderen die unbekannte Wärmemenge entwickelt wurde. Wenn letztere negatives Vorzeichen hatte, geschah die Kompensation in demselben Kalorimeter. Ein besonderer Vorzug liegt in der Möglichkeit, den Gang sehr verkleinern zu können. Als Normale diente eine Glühlampe, deren gelieferte Wärmemenge exakt gemessen konnte. Wegen der Einzelheiten der Versuchsanordnung muſs auf die Abhandlung verwiesen werden. Die Messungen, die ausführlicher in der Dissertation des Vf.'s (Göttingen **1900**) mitgeteilt sind, beziehen sich auf die Bestimmung der Gröſse $\frac{\delta Q}{\delta b}$ für H_2SO_4 im Konzentrationsgebiet von 23—27 Mol. H_2O auf 1 H_2SO_4, auf die Bestimmung der Verdünnungswärme von 4,52—0,10 normaler Salzsäure, auf die Messung der Neutralisationswärmen von $BaCl_2$ und NaCl und auf die Bestimmung der Dissociationswärme folgender Säuren. Die Wärmetönungen sind in Kal. ausgedrückt, die in Klammern eingeschlossen Zahlen beziehen sich auf die Temperatur, bei welcher die Messung vorgenommen wurde. *Ameisensäure* —366 (13,07°); *Essigsäure* —304 (16—19°); *Dichloressigsäure* +1665 (10,9°) und +1713 (17,2°) $\Delta W/\Delta T$ = 7,6 Kal./Celsiusgrad; *Propionsäure* —243 (15,6°) und —162 (18,67°) $\Delta W/\Delta T$ = 26,4; *Buttersäure* +277 (15,47°) und +387 (19,58°), $\Delta W/\Delta T$ = 27; *Isobuttersäure* +535 (17,56) und +402 (13,1°), $\Delta W/\Delta T$ = 30; *Valeriansäure* +911 (17,58°) und +805 (13°), $\Delta W/\Delta T$ = 23; *Benzoësäure* —570 (12,74°), —495 (13,5°), $\Delta W/\Delta T$ = 100; *Salicylsäure* —1317 (13,45°); *Blausäure* —11100 (13—17°); *Phenol* —5940 (14,6°) u. —6025 (11,5°); *Fluſssäure* +3006 (19,5°); *Bernsteinsäure* 1 Stufe —565 (16,4°), $\Delta W/\Delta T$ = 40; *Weinsäure* 1 Stufe —863 (15°) —1022 (11,2°), $\Delta W/\Delta T$ = 50; *Borsäure* —3860 (18,2°), —4040 (16,4°), —4140 (13,6°). (Z. physik. Ch. **38**. 185—99. 22/8. Göttingen. Inst. für physikalische Chemie.) BÖTTGER.

Joseph W. Richards, *Einige Abkürzungen bei chemischen Berechnungen.* Durch eine einfache Überlegung gelangt Vf. zu dem Schluſs, daſs, wenn man die relativen Gewichte der in eine Gleichung eintretenden Substanzen in Kilogrammen ausdrückt, jedes Molekül Gas in der Gleichung 22,22 cbm dieses Gases darstellt. Diese Be-

ziehung erleichtert sehr die Berechnung der Gasvolume, welche durch irgend eine Gewichtsmenge einer festen, flüssigen oder gasförmigen Verb. hervorgebracht werden. So besagt z. B. die Gleichung:

$$CaC_2 + H_2O = C_2H_2 + CaO,$$

dafs 64 kg CaC_2 + 18 kg H_2O 22,22 cbm C_2H_2 erzeugen.

Aus der Volumzus. eines Gases läfst sich ferner das in der Volumeinheit enthaltene Gewicht an C, H oder O leicht berechnen. Denn da in gleichen Volumen aller Gase eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten sind, so müssen alle Gase, welche z. B. ein Atom C, H oder O im Molekül enthalten, in gleichen Volumen auch gleiche Anzahl dieser Atome und daher auch gleiche Gewichte jedes dieser Elemente besitzen. Und es berechnet sich leicht, dafs für ein Gas mit einem Atom C, H oder O das Gewicht eines jeden dieser Elemente in 1 cbm beträgt: C = 0,54 kg, H = 0,045 kg, O = 0,72 kg. Für ein Gas mit 2 Atomen eines Elements müssen die Werte natürlich verdoppelt werden. (Journ. Franklin Inst. **152**. 109—12. 11/8. [1/3.] Lehigh University. Metallurgical Laboratory.) FAHRENHORST.

J. A. Groshans, *Isobare wässerige Lösungen.* Isobar werden solche Lösungen genannt, welche 1 Mol. einer chemischen Verb. mit gleicher Densitätszahl *B* in (der gleichen Zahl) Aq Wassermolekülen gelöst enthalten. Isobare Lösungen sind nun dadurch ausgezeichnet, dafs sie gleiche Dichte haben. Die Densitätszahlen der chemischen Elemente sind ganze Zahlen, und zwar gleich oder gröfser als 1. Für chemische Verbb. ist die Densitätszahl der Summe der Densitätszahlen der Elemente gleich. *B* ist z. B. für O = 1, Li = 2, N = 3, $LiNO_3$ = 2 + 3 + 3 = 8, Na = 4, Cl = 4, Br = 9, J = 14, H = 1 etc. — Der Vf. giebt noch einige Beziehungen an, aus denen sich die Gleichung $r = A + 18M - 6B\gamma$ ergiebt, worin *r* den Unterschied zwischen dem Volum der Lsg. und dem des W., *A* das Molekulargewicht und γ eine Zahl, nämlich gleich $\sqrt{1,5}$ oder 1 ist. *M* ist eine Gröfse, die für die verschiedenen Stoffe verschiedene Werte hat, z. B. ist *M* für den Typus R'(OH) oder $R''(OH)_2$ = 0. Für die Fettsäuren und ihre Salze ist *M* für CH_2O_2 = 0, für $C_2H_4O_2$ = 2,25, für $C_3H_6O_2$ = 3,50. Für Verbb. R'X und $R''X_2$, wo X = F, Cl, Br, J oder NO_3 ist, $R'''Cl_3$, $R_2'CrO_4$ u. JO_6H_5 ist *M* = 1, für $R_2'CO_3$ und $R_2'SO_4$ ist *M* = —1. Wegen der Einzelheiten, besonders mit Bezug auf den Zusammenhang zwischen dem Werte der Gröfse γ u. der TROUTON'schen Konstante mufs auf das Original verwiesen werden. Für die Gleichheit der Dichte isobarer Lösungen, die Gleichung für *r* und andere Beziehungen werden Belege aus der Litteratur angeführt. (Z. physik. Ch. **38**. 163—74. 22/8. [März.] Scheveningen.)
BÖTTGER.

Physiologische Chemie.

Frederick B. Power, *Chemie der Rinde von Robinia Pseudacacia.* (Forts. von S. 695.) Die weitere Unters. der Rinde ergab folgendes. Die Rinde enthält eine oder mehrere Substanzen von alkaloidartigem Charakter, deren Isolierung jedoch nicht gelang, weil sie bereits durch die schwächsten Alkalien, selbst durch Ag_2O, rasch unter Entw. von NH_3 und geringen Mengen von Aminen zers. werden. Wahrscheinlich sind diese Substanzen Spaltungsprodukte des giftigen Proteïds. Cholin konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, doch ist die Möglichkeit, dafs dasselbe in der Rinde enthalten ist, nicht ausgeschlossen. Bei der Hydrolyse eines Extraktes der Rinde mittels HCl wurden geringe Mengen von *Syringasäure* (3,5-Dimethyläther der Gallussäure), $C_9H_{10}O_5$, weifse, seidenglänzende Nadeln aus Ä., F. 198—199° (korr.), wenig löslich in Ä. und Chlf., löslich in Ätzalkalien mit vorüber-

gehend rosenroter Farbe, isoliert, die sich durch HNO_3 erst tiefrot, dann gelb, durch $FeCl_3$ hellbraun färben; gleichzeitig wurde eine rote, amorphe, dem Syringenin entsprechende Substanz u. eine beträchtliche Menge von d-Glucose gewonnen. Diese Thatsachen weisen auf die Ggw. des Glucosids *Syringin*, $C_{17}H_{24}O_9$, in der Rinde von Robinia Pseudacacia hin. Da die Syringasäure nicht direkt aus dem Syringin, sondern aus dessen Oxydationsprod., der Glucosyringsäure, entsteht, so ist es möglich, dafs letztere S. in der Rinde präexistiert. Die Rinde enthält ferner eine geringe Menge Tannin, einen amorphen Farbstoff, Zucker — wahrscheinlich d-Glucose — und eine beträchtliche Menge Fett und Harz. Letzteres besitzt keine besonderen physiologischen Wirkungen und ist in chemischer Beziehung ohne Interesse. (Pharm. Journ. **1901**. 275—79. 24/8.) DÜSTERBEHN.

E. Charabot u. **A. Hébert**, *Untersuchungen über den Mechanismus der Esterbildung bei den Pflanzen.* (Auszug.) Zur Fortsetzung der Unterss. von CHARABOT (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 729; **130**. 257. 518. 923; **131**. 806; **132**. 159; C. **1900**. II. 1024; **1901**. I. 190. 467. 787) haben Vff. die Frage studiert, ob die Esterbildung in der Pflanze durch einfache Einw. der SS. auf die Terpenalkohole erfolgt, oder ob sie durch Mitwirkung eines wasserabspaltenden Agens begünstigt wird. Die Schlufsfolgerungen aus diesen Studien sind folgende: Die Esterbildung in den Pflanzen erfolgt durch direkte Einw. der SS. auf die Alkohole; sie wird, wie aus verschiedenen Gründen angenommen werden mufs, durch eine Diastase begünstigt, deren dehydratisierende Einw. in Chlorophylllösung ausgeübt wird. Diese Schlufsfolgerungen ergeben sich einerseits aus den früheren Mitteilungen (l. c.), andererseits aus folgenden Beobachtungen: 1. Durch die einfache Einw. von Essigsäure wird *Linalool* erheblich langsamer, als in der Pflanze, esterifiziert. — 2. Die sich bei Einwirkung einer Säure leichter esterifizierenden Terpenalkohole sind auch diejenigen, welche in den Pflanzen in hervorragenderem Mafse esterifiziert vorkommen. — 3. Bei einem und demselben Terpenalkohol wirkt diejenige S. am leichtesten esterifizierend ein, welche am reichlichsten in Form von Estern in den Pflanzen vorkommt. — 4. Existieren zwei Alkohole nebeneinander in der Pflanze, und esterifiziert man diese beiden Alkohole, so verteilt sich die S. zwischen den beiden Alkoholen wie in der Pflanze. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 390—91. [19/8.*].) HESSE.

K. Spiro, *Über die Einwirkung der Serumglobuline auf die Gerinnung des Muskelplasmas.* In Gemeinschaft mit FULD hat Vf. (Ztschr. physiol. Ch. **31**. 139; C. **1901**. I. 128) gezeigt, dafs sich das Serumglobulin durch fraktioniertes Aussalzen mit $(NH_4)_2SO_4$ in zwei Fraktionen zerlegen läfst, das Euglobulin und das Pseudoglobulin, von denen das erstere Milch zum Gerinnen zu bringen vermag, das letztere dagegen die Milchgerinnung durch Lab hemmt. **H. Przibram** hat nun auf Veranlassung des Vf.'s die Einw. der beiden Globuline auf einen anderen Gerinnungsvorgang untersucht, nämlich ihre Einw. auf die Gerinnung des Muskelplasmas [der Schleie (Cyprinus Tinca)]. Es ergab sich, dafs auch hier ähnlich, wie im Falle der Milchgerinnung, das Euglobulin gerinnungserregend, das Pseudoglobulin dagegen gerinnungshemmend wirkt. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**. 78—79. 19/8. Strafsburg. Physiol.-chem. Inst.) BURIAN.

H. Lajoux, *Untersuchungen über das Kolostrum der Frauenmilch.* Die in der Kuhmilch vorhandenen Eiweifsstoffe sind nicht mit denen in der Frauenmilch identisch; sie verhalten sich Reagenzien gegenüber nicht gleich. So z. B. kann man die mit Vorteil zur Caseïnbestimmung in der Kuhmilch verwendete Trichloressigsäure nicht zu dem gleichen Zwecke bei der Analyse der Frauenmilch verwenden, weil das Caseïn der letzteren dadurch nicht quantitativ gefällt wird. Vf. hat nachgewiesen, dafs dieses Caseïn sich mit der Trichloressigsäure in ein in A. l. Acidalbumin um-

wandelt. Besonders rief die Differenzbestimmung des Caseïns aus der Summe der anderen Bestandteile Fehler hervor, die man bisher den unbestimmbaren Extraktivstoffen zuschrieb, wie z. B. den linksdrehenden, nicht fällbaren Substanzen. Die Existenz von linksdrehenden Stoffen in der Milch ist sicher; es gehören zu ihnen Substanzen, deren N-Gehalt demjenigen des Caseïns sehr nahe steht. Für das Kolostrum ist die Bestimmung der N-Bestandteile durch Differenz überhaupt nicht statthaft und führt zu um so gröfseren Fehlern, je jünger das Kolostrum ist. Hier sind die Eiweifsstoffe ganz anders konstituiert, als in der Milch. So z. B. deutet die fadenziehende Beschaffenheit der Kolostralmilch die Ggw. von Mucin an.

Die mittels der Differenzmethode u. mittels Fällung mit A. erhaltenen N-Zahlen zeigten bei vergleichenden Bestimmungen eine befriedigende Übereinstimmung nur dann, wenn man aus dem Alkoholnd. die Laktose und das Fett durch gehöriges Waschen entfernt hat. Der Nd., der mit A. gewonnen wird, besteht aber keineswegs blofs aus Albuminen und Caseïn.

Die Kolostrumanalysen zeigen, dafs der Gehalt an N-Substanzen im Kolostrum viel höher als in der Milch ist, und dafs derselbe mit fortschreitender Laktationsperiode schnell abnimmt. In der Milch bestehen diese Substanzen aus Caseïn und diesem an N-Menge nahestehenden Verbb., wogegen im Kolostrum an Stelle der Albuminoide das N-ärmere Mucin getreten ist. Ferner beweisen die Analysen, dafs die Menge von Laktose geringer im Kolostrum, als in der Milch, und schliefslich, dafs ersteres reicher an Mineralstoffen als letztere ist. Der Gehalt an Fett kann im Kolostrum bald höher, bald niedriger, bald dem in der Milch vorhandenen gleich sein. Vf. stellt die analytischen Ergebnisse seiner Unterss. des Kolostrums, das von Frauen verschiedenen Alters und in verschiedener Zeit nach der Geburt entnommen war, in einer Tabelle zusammen. Zum erstenmal wurde von ihm der Brechungsindex des Kolostralmilchfettes, der zwischen 1,4642 u. 1,469 °/₀ schwankte, (mittels Zeiss'schem Refraktometer) bestimmt. Derselbe war um so gröfser, je jünger das Kolostrum. Der Brechungsindex von Butterfett liegt zwischen 1,4590 und 1,4620, derjenige von Margarine zwischen 1,4650—1,4700. — Die Analysen zeigen auch, wie sich das Kolostrum von derselben Frau von Tag zu Tag ändert, und dafs die Kolostralausscheidung oft am siebenten oder achten Tage noch nicht beendet ist, sondern mitunter bis zu 10 Tagen dauern kann. (Forts. folgt.) (J. Pharm. Chim. [6] **14.** 145—51. 15/8.) Proskauer.

Karl Glässner, *Über die Vorstufen der Magenfermente.* Bekanntlich sind die Enzyme der Magenschleimhaut, das Pepsin und das Lab, dort nicht als solche anwesend, sondern in der Form von Zymogenen *(Propepsin* und *Prochymosin)*, welche durch SS. sehr rasch in die Fermente umgewandelt werden und sich nach Langley durch $^1/_2$—1 °/₀ige Sodalsgg. von den fertigen Fermenten trennen lassen, da diese Lsgg. die Fermente schnell zerstören, die Zymogene (Profermente) dagegen intakt lassen. — Zur Extraktion der Profermente aus Schweinemagen und zu deren Trennung von den fertigen Enzymen benutzte Vf. folgendes Verf. Die zu feinem Brei zerhackte Magenschleimhaut wurde unter Zusatz von Toluol mit sehr verd. Na_2CO_3-Lsg. 3—4 Wochen lang bei 40° C. stehen gelassen. Es geht hierbei ein Autolyseähnlicher Prozefs vor sich, wie das Auftreten der Tryptophanrk. beweist; Lab und Pepsin werden dabei vollständig zerstört, die Profermente dagegen bleiben erhalten, denn nach kurzem Erwärmen mit SS. auf dem Wasserbade zeigt die Fl. in typischer Weise die Wirkungen des Labfermentes und des Pepsins. Zur Trennung der Profermente von den in der Fl. reichlich vorhandenen Eiweifskörpern, wurde die Fl. mit NaCl bis zu einem Gehalte von 1 °/₀ und hierauf (behufs Ausfällung einer mucinartigen Substanz) mit Essigsäure versetzt und das Filtrat von dem durch letztere bewirkten Nd. (nach schwachem Alkalisieren mit Na_2CO_3) tropfen-

weise mit *Uranylacetat* gefällt. Der so erhaltene Nd. enthält beide Profermente, die ihm durch Extraktion mit verd. Na_2CO_3-Lsg. entzogen werden können; das Filtrat ist frei von Zymogenen. Die alkal. Lsg. der Profermente giebt keine Eiweifsrkk. Mit Phosphorwolframsäure, Gerbsäure, Quecksilbernitrat und Sublimat liefert sie feine Ndd., mit konz. HNO_3 eine in der Wärme verschwindende schwache Trübung. — Zur Scheidung der beiden Zymogene, des Propepsins u. des Prochymosins, voneinander eignet sich das *Uranylphosphat*. Die eiweifsfreie Lsg. der Profermente wird mit aufeinander eingestellten Lsgg. von Uranylacetat und Natriumphosphat versetzt; aus dem dabei entstehenden Nd. läfst sich durch Sodalsg. blofs Propepsin ausziehen, das Filtrat hingegen enthält fast ausschliefslich Prochymosin.

Gegen Erhitzen sind Propepsin und Prochymosin widerstandsfähiger als die fertigen Enzyme; doch kommt neben der Höhe des Erhitzens auch dessen Dauer und die Rk. der Lsg. in Betracht: zur Zers. der Profermente genügt eine umso geringere Temperaturerhöhung, je länger dieselbe einwirkt, und je alkalischer u. eiweifsärmer die Lsg. ist. — Wie die Fermente selbst, werden auch ihre Zymogene durch feste Stoffe mit grofser Oberfläche stark adsorbiert. In einer Profermentlsg. erzeugte feinverteilte Ndd. reifsen die Zymogene mit sich nieder, und auch durch Fibrin wird das Propepsin ganz ebenso, wie das Pepsin selbst, adsorbiert. Ferner werden sowohl Propepsin als Prochymosin durch Kieselguhr, Schwerspatpulver, Marmorpulver und Tierkohle, nicht aber durch Glaspulver, Quarzsand, Thon und Stärke adsorbiert. Gegen Lycopodiumpulver verhalten sich die beiden Profermente verschieden: Propepsin wird adsorbiert, Prochymosin nicht. — Die Profermente sind nicht dialysierbar und gehen auch bei der Filtration durch Chamberland-Kerzen und zum kleinsten Teile durch deren Wand. — Freies Alkali und NH_3, nicht aber Na_2CO_3, zerstören die Profermente schon in sehr geringen Mengen. Die Aktivierung der Zymogene beim Erwärmen mit SS. erfolgt sehr rasch, und es ist hierbei die Reihenfolge der Säuren in absteigender Reihe für das Prochymosin: HCl, HNO_3, H_2SO_4, Milchsäure, Essigsäure, Phosphorsäure — und für das Propepsin: HCl, HNO_3, H_2SO_4, Phosphorsäure, Essigsäure, Milchsäure. 1 %ige NaCl-Lsg. aktiviert die Profermente nicht. — A., Formaldehyd, Sublimat, Phenol und die Halogene, nicht aber Chlf., Toluol und H_2O_2, zerstören beide Zymogene; Ä., Aceton und Benzaldehyd zerstören nur das Prochymosin, nicht aber das Propepsin. — Trypsin, Papayotin, Galle und Dünndarmauszug schädigen oder zerstören beide Profermente. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1. 1—23. 19/8. Strafsburg. Physiol.-chem. Inst.) Burian.

Karl Glässner, *Über die örtliche Verbreitung der Profermente in der Magenschleimhaut.* Vf. stellte aus den verschiedenen Regionen der Magenschleimhaut von Schweinen und Kaninchen in der oben (s. vorst. Ref.) beschriebenen Weise Auszüge her, in denen die fertigen Enzyme zerstört waren, u. untersuchte diese Auszüge auf die Ggw. von Zymogenen. Sowohl aus der Fundus-, wie aus der Pylorusschleimhaut wurde das Zymogen eines proteolytischen Ferments erhalten; aus der ersteren indessen ca. 20-mal mehr als aus der letzteren. Während das Proferment der Fundusschleimhaut sicher gröfstenteils *Propepsin* ist, ist dies für das Zymogen der Pylorusschleimhaut fraglich. Die Magenschleimhaut scheint nämlich — und zwar ebenso im Pylorus, wie im Fundus — aufser dem Pepsin noch ein zweites proteolytisches Enzym zu produzieren, das auch in alkal. Lsg. wirkt und sich durch das Auftreten der Triptophanrk. verrät. Dieses Enzym ist es, welches bei der Digestion von Magenschleimhaut mit sehr verd. Sodalsg. den autolyseähnlichen Prozefs und die B. von Tryptophan verursacht (vgl. vorst. Ref.); Vf. nennt es *Pseudopepsin*. Das Zymogen des Pseudopepsins wird durch Uranylphosphat im Gegensatz zum Propepsin nicht niedergeschlagen, denn das durch Uranylphosphat gefällte Propepsin (vgl. vorst. Ref.) liefert ein von tryptophan-

bildendem Ferment freies Pepsin. Da nun aus den zymogenhaltigen Auszügen der Pylorusschleimhaut durch Uranylphosphat kein Proferment gefällt wird, so scheint es sich in denselben um das Zymogen des Pseudopepsins zu handeln. — *Prochymosin* ist nur in den Auszügen der Fundusschleimhaut, nicht in jenen der Pylorusmucosa enthalten, wie die Unters. von Schweine-, Hunde-, Kälber- u. Kaninchenmägen lehrte. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1. 24—33. 19/8. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.)

BURIAN.

Junichi Mochizuki, *Zur Kenntnis der tryptischen Eiweifsspaltung.* Das Ferment der Leberautolyse bewirkt nach JACOBY nicht nur, wie das Trypsin, einen Abbau der Eiweißstoffe zu Aminosäuren und Basen, sondern führt überdies — im Gegensatz zum Trypsin — einen Teil des im Eiweißmolekül fest gebundenen N in locker gebundenen (Ammoniak-) N über. Vf. hat nun untersucht, ob es wirklich richtig ist, daß das Trypsin gar keinen fest gebundenen Eiweiß-N in locker gebundenen (Ammoniak-) N umzuwandeln vermag. Zu diesem Zweck wurde krystallisiertes Serumalbumin (aus Pferdeblut) mit einer höchst eiweißarmen Trypsinlsg. 74 Tage lang verdaut und dann 1. der durch MgO austreibbare N, 2. der durch Phosphorwolframsäure fällbare N und 3. der im Phosphorwolframsäurefiltrat verbleibende N des Verdauungsgemisches bestimmt. Vom Gesamt-N des Serumalbumins waren nach der tryptischen Spaltung 5,9 % durch MgO austreibbar, 37,6 % durch Phosphorwolframsäure fällbar und 56,5 % nicht durch diese S. fällbar. Die entsprechenden Prozentzahlen für die Säurespaltung des krystallisierten Serumalbumins sind: 6,5 %, 33,4 % u. 60,2 %. Die Ammoniakmenge ist also in beiden Fällen gleich groß, d. h. durch das Trypsin wird aus dem Eiweiß nicht mehr NH_3 abgespalten, als durch SS. (vgl. auch DZIERZGOWSKI u. SALASKIN, S. 645). Dagegen scheinen — den Prozentzahlen für den durch Phosphorwolframsäure fällbaren N zufolge — bei der tryptischen Spaltung des Eiweißes mehr Basen zu entstehen, als bei der Säurespaltung. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1. 45—50. 19/8. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.)

BURIAN.

Martin Jacoby, *Über Ricinimmunität.* Vf. hat vor kurzem (vgl. S. 366) ein Verf. angegeben, durch welches das Ricin mittels fraktionierter $(NH_4)_2SO_4$-Fällung und protrahierter Trypsinverdauung in fast eiweißfreiem Zustande dargestellt werden kann. Auch der im Blute gegen Ricin immunisierter Tiere enthaltene Antikörper, das *Antiricin*, scheint sich nun auf ähnliche Weise von den begleitenden Eiweißstoffen trennen zu lassen. Das Antiricin zeigt nämlich für $(NH_4)_2SO_4$ sehr niedrige Fällungsgrenzen — es wird aus dem Blutserum hochimmuner Kaninchen bereits bei $^1/_4$—$^1/_3$-Sättigung mit $(NH_4)_2SO_4$ ausgesalzen — und widersteht ganz so, wie das (unreine) Ricin, der Trypsinverdauung. Es ist also Aussicht vorhanden, durch Kombination der $(NH_4)_2SO_4$-Fällung und der Trypsinverdauung eiweißfreies Antiricin zu erhalten. — Das durch fraktioniertes Aussalzen gewonnene Antiricin ist resistent gegen zweistündiges Erhitzen auf 60°, gegen halbstündige Einw. von $^1/_{10}$ n. H_2SO_4 oder $^1/_{10}$ n. Natronlauge bei 37°, sowie gegen einstündige Einw. von Pepsin-HCl bei 35°; einstündiges Erhitzen auf 60° bei saurer Rk. zerstört das Antiricin.

Das antiricinhaltige Blut von Immuntieren zeigt erhöhte Gerinnbarkeit u. ruft in normalem Blute, das durch Natriumcitrat oder -oxalat ungerinnbar gemacht ist, langsame, aber vollständige Gerinnung hervor. — Eine spezifische Rk. des Ricinimmunblutes besteht darin, daß Ricinlsgg. — auch nach dem Verf. des Vf.'s (vgl. S. 366) gewonnene eiweißfreie Ricinlsgg. —, mit etwas Immunserum versetzt, einen flockigen Nd. abscheiden.

Das Ricin besitzt bekanntlich neben seiner toxischen Wirkung noch die Eigenschaft, die Blutkörperchen von normalem, nicht aber von Immunblut zu agglutinieren. Der die Agglutination in diesem letzteren hemmende Antikörper, das *Antiagglutinin*, befindet sich nur im Blutserum, denn die vom Serum befreiten Blut-

körperchen des Immunblutes werden durch Ricin agglutiniert. — Verschiedene, zum Teil bereits bekannte Erfahrungen sprechen dafür, daſs die Agglutinationswirkung und die Giftwirkung des Ricins zwei verschiedenen Substanzen zukommt. Vf. zeigt indessen an der Hand von Experimenten und Überlegungen, auf welche hier nicht eingegangen werden kann, daſs man unter Zuhilfenahme der EHRLICH'schen Vorstellungen über den Bau der Toxine und Antitoxine alle bisher bekannten Erscheinungen auf dem Gebiete der Ricinimmunität am einfachsten darstellen kann, wenn man annimmt, daſs es sich bei der Giftwirkung u. der Agglutinationswirkung des Ricins um ein und denselben Stoff handelt, dessen Molekül mit einer haptophoren, einer toxophoren u. einer agglutinophoren Gruppe ausgestattet ist. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**. 51—77. 19/8. Heidelberg. Pharmakol. Inst.) BURIAN.

Felix Reach, *Untersuchungen über die Gröſse der Resorption im Dick- und Dünndarm.* Vf. untersuchte die Resorption von Gelatine u. Albumosen im Dünn- und Dickdarm von Hunden, indem er Lsgg. jener Stoffe von bekanntem N-Gehalte in abgebundene (aber mit ihrem Mesenterium in Verb. stehende) Darmschlingen einfüllte u. 5 Stdn. später den N-Gehalt des Inhaltes der Darmschlingen untersuchte. Die Ergebnisse sind folgende: Von gel. Gelatine resorbierte der Dickdarm im Mittel 10,5%, der Dünndarm 63,1%; bei Ggw. von NaCl (0,7%) in der Lsg. nahm der erstere 18,85%, der letztere 66,1% der gel. Gelatine auf. Aus einer Albumosenlsg. resorbierte der Dickdarm im Mittel 25,7%, der Dünndarm 55,8%; bei Zusatz von NaCl zur Albumosenlsg. trat sowohl im Dünn-, wie im Dickdarm Schleimhautreizung ein. — Die praktische Folgerung aus den Verss. ist, daſs Gelatine (besonders bei Hinzufügung von NaCl) wohl geeignet sein dürfte, die so häufig als Zusatz zu Nährklysmen verwendeten „Pepton"-Präparate zu ersetzen. (PFLÜGER's Arch. **86**. 247—58. 21/8. Wien. Tierphysiol. Inst. d. k. k. Hochschule f. Bodenkultur.) BURIAN.

Katharina Kowalewski u. **S. Salaskin**, *Über die Bildung von Harnsäure in der Leber der Vögel.* Die Unentbehrlichkeit der Leber für die B. der Harnsäure im Vogelorganismus hat bekanntlich MINKOWSKI und vor kurzem erst wieder S. LANG (Ztschr. physiol. Ch. **32**. 320; C. **1901**. I. 1233) festgestellt. Ob die Leber aber bei der Harnsäurebildung nur indirekt mitwirkt, oder ob sie, wie allgemein angenommen wird, selbst die synthetische B. der Harnsäure besorgt, das ist niemals unmittelbar durch den Vers. entschieden worden. Vff. haben zur Ausfüllung dieser Lücke Verss. unternommen, in denen die überlebende Leber getöteter Gänse mit defibriniertem Gänseblut durchströmt und der Harnsäuregehalt des Blutes vor u. nach der Durchleitung bestimmt wurde. Derselbe nahm bei reinem Blute während der Durchströmung der Leber um 39,5—46,6% zu; wurde dagegen mit Ammoniumlaktat oder mit Arginin versetztes Blut zur Durchleitung verwendet, so betrug die Harnsäurezunahme im Blute 121,3—308% der ursprünglichen Menge. Es ist also wirklich die Leber selbst, welche aus gewissen Ammonsalzen u. anderen N-haltigen Verbb. im Vogelkörper die Harnsäure als Endprod. des N-Stoffwechsels erzeugt. — Zur Harnsäurebestimmung im Gänseblut zeigte sich das HOPKINS'sche Verf. der SALKOWSKI-SCHRÖDER'schen Methode überlegen. (Ztschr. physiol. Ch. **33**. 210—22. 7/8. [30/6.] St. Petersburg. Chem. Abteil. d. Inst. f. experim. Medizin.) BURIAN.

Karl Glässner u. **Leo Langstein**, *Zur Kenntnis der Entstehung der Kynurensäure im Organismus.* Die Kynurensäure, eine im Hundeharn auftretende Oxychinolincarbonsäure, wird bekanntlich nach Verfütterung von Fleisch, nicht aber nach Verfütterung der Extraktivstoffe des letzteren in vermehrter Menge ausgeschieden; sie entsteht demnach höchstwahrscheinlich aus einer aromatischen Gruppe des Eiweiſsmoleküls. Alle Versuche, mittels Verabreichung von Chinolinderivaten, Skatol,

Isatin oder Tyrosin diese Gruppe zu ermitteln, ergaben indessen ein negatives Resultat. Vff. haben nun untersucht, ob nicht vielleicht die durch tryptische Verdauung entstehenden Spaltungsprodd. des Eiweifses die Muttersubstanz der Kynurensäure enthalten. Zu diesem Zwecke wurden die Prodd. vorgeschrittener Selbstverdauung des Pankreas mit A. fraktioniert und die verschiedenen Fraktionen einem Hunde verfüttert; die hiernach im Harne desselben ausgeschiedene Kynurensäure wurde nach dem Verf. von Capaldi bestimmt. Es zeigte sich, dafs die Muttersubstanz der Kynurensäure in den alkoh. Extrakt überging, welcher aus dem Verdauungsgemische hergestellt wurde: nur Verabreichung der in A. l. Prodd., nicht aber Verfütterung des in A. unl. Rückstandes bewirkte eine Vermehrung der Kynurensäureausscheidung. Von den in A. l. Verdauungsprodd. des Eiweifses ist es wieder nur der in Aceton unl. Teil, der im Hundekörper in Kynurensäure übergeht: Darreichung von 15 g der sirupösen in Aceton unl. Fraktion verursachte in der Kynurensäureausscheidung des Hundes einen doppelt so grofsen Ausschlag, wie Verfütterung von 1 kg Fleisch. Aus dem Nahrungseiweifs entsteht somit im Darme des Hundes durch die pankreatische Verdauung ein wohl der aromatischen Reihe angehöriges Spaltungsprodd., welches die Muttersubstanz der Kynurensäure darstellt. Dementsprechend verschwindet bei Hunden, denen das Pankreas exstirpiert oder der ductus pancreaticus unterbunden worden ist, die Kynurensäure bis auf Spuren aus dem Harne, selbst wenn den Tieren reichlich Fleisch zugeführt wird. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1. 34—43. 19/8. Strafsburg. Physiol.-chem. Inst.) Burian.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Zirn, *Über Abwasserbeseitigung.* Vf. erörtert die Entw. dieser Frage in ihrer Beziehung zur Flufsverunreinigung. Als Ziel der Abwasserreinigung stellt er die Ausscheidung der schwebenden Schmutzstoffe, die Mineralisierung der zersetzungsfähigen organischen Substanzen und die Abtötung der pathogenen Keime hin. Je nach der örtlichen Lage werden diese Bedingungen mehr oder weniger zu erfüllen sein. Vf. erörtert dann die Abwasserreinigung auf mechanischem Wege durch Klärbecken, Klärbrunnen und Klärtürme, das Rieselverf., das mit Recht als das brauchbarste Mittel zur Beseitigung von Schmutzw. angesehen wird, u. das Degener'sche Kohlebreiverf. Wir haben bis heute noch kein chemisch-mechanisches Verf., welches alle Bedingungen zu erfüllen vermag, die unter gewissen Umständen an in den Flufs abzulassende Abww. gestellt werden müssen. Es bezieht sich dieser Ausspruch auf die gel. fäulnisfähigen Stoffe; in dieser Hinsicht steht ebenfalls das Rieselverf. an der Spitze aller Verff. Im Prinzip steht diesem das sogen. „biologische“ oder „Oxydationsverf.“ nahe. Der je nach Umständen sogar häufig notwendig werdende Neuersatz des Füllmaterials bei den biologischen Filtern kann recht bedeutende Kosten verursachen, deren Höhe an die Kosten bei jetzt gebräuchlichen Verff. mindestens heranreicht. — Reinigungsmethoden, wie Torffiltration und elektrische Behandlung, verdienen nach ihrem heutigen Stande nur geringe praktische Bedeutung. — Zur Desinfektion der Abww. empfiehlt sich am meisten der Chlorkalk, der aber zweckmäfsig den gereinigten Abww. zuzusetzen ist. 1 Gew.-Tl. Chlorkalk von ca. 30% wirksamem Chlor reicht aus, um in 5—20000 Tln. Abw., je nach dessen Konzentration u. Zus., etwa vorhandene Typhus- u. Cholerabakterien nach ca. $^1/_2$-stündiger Einw. zu töten.

Vf. behandelt schliefslich noch kurz die Abww. der Industrie. (Österr. Chemiker-Ztg. 4. 374—77. 15/8. [27/4.*] Prag-Smichow. Monatsvers. d. österr. Ges. zur Förder. d. chem. Ind.) Proskauer.

P. Soltsien, *Über eine besondere Art der Verunreinigung von Boden und Wasser mit Zink.* Vf. hat früher einmal in einer Probe amerikanischer Apfelspalten 0,0067%

Zink gefunden. Da die Probe angeblich gar nicht auf Zinkgewebe getrocknet worden ist, liegt die Möglichkeit vor, daſs das Zink auf einem anderen Wege in die Äpfel gelangt ist. Vf. hat daraufhin Fälle von Verunreinigung von Boden, Luft und W. mit Zink, also die Möglichkeit auch des Übergehens in Vegetabilien, Nahrungsmittel und in den menschlichen Körper, registriert, zumal er auch bei Leichenunterss. ziemlich häufig gerade Zink in Spuren beobachtet hatte.

W. aus einer Gieſserei war ziemlich stark zinkhaltig. Bekanntlich ist die Vegetation in der Nähe von Zinkhütten zinkhaltig, auch die Luft in der Umgebung von Zink- und Gelbgieſsereien führt gelegentlich Zinkoxydpartikelchen mit sich, welche, weil auſserordentlich leicht, ziemlich weit getragen werden. Eine Schlachthausklär-anlage benutzte ein äuſserst prompt wirkendes Fällungsmittel, welches als Sulfat bezeichnet war und sich als unreines, eisen- und manganhaltiges Zinksulfat erwies. Überschüsse dieses Fällungsmittels gingen in den Fluſslauf, während die gefällten Zinkalbuminate etc. mit den als Düngemittel verkauften Sinkstoffen aufs Feld kamen. Äpfel, welche auf derartig mit Zink gedüngten Obstplantagen geerntet wurden, würden Zink enthalten können. (Z. öffentl. Ch. **7**. 280—81. 15/8. [22/7.] Görlitz.) Woy.

Charles Rouchy, *Versuche über Reinigung von Schmutzwasser mittels der bakteriologischen Methode.* (Schluſs zu S. 653.) Vf. giebt in dieser Schluſsnote die analytischen Zahlen der ungereinigten, der durch Ausfaulung und Filtration durch Koks gereinigten Abww. an. (J. Pharm. Chim. [6] **14**. 103—7. 1/8.) Proskauer.

A. Hippius, *Ein Apparat zum Pasteurisieren der Milch im Hause.* Den Hauptteil des App. bildet ein kleiner Kessel aus Weiſsblech, der fünf Soxhlet-flaschen à 250 g faſst und von einem Luftmantel umgeben ist. Letzterer ist um 1 cm länger als der Kessel und berührt daher beim Stehen die Fläche mit seinem freien unteren Rande, während der Kessel selbst in der Luft schwebt. Die Erwärmung kann mit einer gewöhnlichen Petroleumlampe geschehen. Zuerst wird das W. bis 70° erwärmt, dann der Luftraum, der alsdann eine Wärmekammer vorstellt und die Abkühlung des Kesselinhalts nicht zuläſst. Die Milch erhitzt sich auf eine Wärme von 60—65° und wird nach $1^1/_2$—2-stündigem Aufenthalt aus dem Kessel entfernt. Der App. läſst sich zugleich als Thermophor verwenden.

Die so pasteurisierte Milch zeigte physikalisch keine Unterschiede von der rohen Milch. Auch wies sie bei 65° im Verlaufe von 6 Stdn. bezüglich D., Rk., Acidität, Gehalt an Zucker, Fett und Caseïn nur sehr geringe Unterschiede von dieser auf, während die 10 Minuten lang nach Soxhlet sterilisierte Milch in dieser Hinsicht merkliche Veränderungen erlitten hatte. Verbleibt die Milch bei 65° C. 8—12 Stdn. in dem vom Vf. konstruierten App., so nimmt sie mehr u. mehr die Eigenschaften und den Geschmack sterilisierter Milch an. — Die 2 Stdn. auf 60—65° erhitzte Milch erlitt im Vergleich zur rohen eine Verlangsamung der Gerinnung durch Lab; nach weiteren 6 Stdn. trat jedoch eine Beschleunigung derselben ein, u. zwar ging diese Erscheinung in umgekehrtem Verhältnis zu der sich steigernden Acidität der Milch vor sich.

Auch in bakteriologischer Hinsicht war die durch 2 Stdn. fortgesetzte Pasteurisierung der Milch in obigem Apparat ausreichend wirksam gewesen; sie wird noch zuverlässiger, wenn man den App. hinterher als Thermophor wirken läſst. (Dtsch. med. Wchschr. **27**. 481—83. 502—5. Moskau. Chem.-bakteriolog. Inst. von Dr. Ph. Blumenthal.) Proskauer.

Middelton, *Beitrag zur Unterscheidung gekochter von ungekochter Milch.* Nach Rubner (Hygien. Rdsch. **5**. 1021; C. **96**. I. 273) kann man erkennen, ob Milch ungekocht ist oder nicht, wenn man das Filtrat der durch Eintragen von NaCl von Caseïn befreiten Milch auf die Ggw. von Laktalbumin untersucht. Dasselbe scheidet

sich beim Aufkochen des Filtrates ab. Vf. hat nach diesen Gesichtspunkten normale Milch untersucht, um über die unter genannten Verhältnissen im Filtrate auftretende Eiweißmenge einige Anhaltspunkte zu gewinnen.

Im Filtrat fanden sich bei Anwendung von 500 ccm Milch, die mit 160 g NaCl ausgesalzen waren, fast übereinstimmende Mengen von N, nämlich 0,424—0,472, im Mittel 0,445 g; ferner im Mittel 1,589 g koagulierbares Eiweifs, davon 7,29% Asche, so dafs man gewifs in der Lage ist, auch festzustellen, ob gröfsere Zusätze von gekochter zu ungekochter Milch stattgefunden haben. — Die erhaltene aschefreie Eiweifsmenge war 1,473 g; nimmt man für das Laktalbumin den gleichen N-Gehalt, wie für das Serumalbumin an, so entspricht obige Eiweifsmenge (1,473 × 0,152) = 0,223 g N; sonach kommen im Filtrat der Aussalzung 49,9% auf Eiweifs-N. (Hygien. Rdsch. **11.** 601—2. Berlin. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

P. Carles, *Stärkemehle, Mehle und Griese bei der Ernährung.* Vf. verbreitet sich über die Unterschiede, welche Stärkemehle, Mehle und Griese in ihrer chemischen Zers. und daher auch für die Ernährung haben. (Ann. Chim. anal. appl. **6.** 289—92. 15/8.) WOY.

Siro Grimaldi, *Über eine neue Verfälschung von Speiseteig (pasta alimentare).* Um das Erhitzen und Verderben des Teiges zu verhindern, wird neuerdings mit angeblich gutem Erfolg ein im Handel unter dem Namen „Säurevertreiber" (acidofugo) vorkommendes Präparat benutzt. Dasselbe, ein fleischfarbenes, in w. W. fast völlig l. Pulver, erwies sich bei der Unters. als ein Gemisch von hauptsächlich Natrium dicarbonicum mit Alaun und mit Naphtolgelb S. Das Pulver wird zu 12 (!) Lire das Kilogramm verkauft. Unter Hinweis auf die vielfach beobachtete Schädlichkeit gröfserer Mengen Alaun für den Organismus tritt Vf. gegen die Verwendung dieses Pulvers auf, da sich in der Asche der derart bereiteten Speiseteigwaren nach Entfernung der bei der Rk. störend wirkenden Erdalkaliphosphate Alaun mittels Kobaltnitratlsg. stets nachweisen liefs. Auch in den Teigen selbst läfst sich die Ggw. von Alaun, event. bei starker Färbung des Teiges nach vorheriger Bleichung mit Chlor, mittels seiner charakteristischen Farbenrkk. mit Campecheholztinktur oder mit Alizarin erkennen. (Staz. sperim. agrar. ital. **34.** 359—67. 22/8. [April.] Siena. Städt. chem. Lab.) ROTH.

Pharmazeutische Chemie.

Friedrich Eschbaum, *Neue Tropfstäbe.* Die vom Vf. in Gemeinschaft mit J. TRAUBE hergestellten Tropfstäbe sind einfache, knieförmig gebogene Glasstäbe mit einer Luftzuführungs- und einer Abtropfrinne, welche nach Entfernung des Korkstopfens in den Hals eines gewöhnlichen Medizinglases eingeführt werden. Die Tropfstäbe werden, der Weite der Flaschenhälse entsprechend, in sechs verschiedenen Stärken in den Handel gebracht. Die Gröfsen fünf und sechs sind für Standgefäfse in Laboratorien, Apotheken etc. verwendbar. Die einzelnen Tropfen sind gleichmäfsig grofs. Die Fabrikation der patentierten Tropfstäbe (DRP. Nr. 113191) ist der Glasfabrik WIEGAND u. BULLE in Altenfeld i. Th. übertragen worden. (Pharm. Ztg. **46.** 638. 10/8. Berlin. Apotheke d. Tierärztlichen Hochschule.) DÜSTERBEHN.

Utz, *Untersuchungen über den Sublimatgehalt von Kalomeltabletten.* Vf. bestätigt zunächst die Angabe KLINGELE's (Pharm. Ztg. **46.** 79; C. **1901.** I. 476), dafs ein der Prüfungsvorschrift des D. A. B. IV völlig entsprechender, sublimatfreier Kalomel z. Z. im Handel nicht existiere. Die Entfernung der geringen Sublimatmenge aus dem Kalomel ist am raschesten durch Auswaschen des letzteren mit h. 90%ig. A.

zu erreichen, doch tritt bereits während des Trocknens des so gereinigten Kalomels wieder eine geringe Zers. ein. Vf. warnt ferner vor der Verwendung von Rohrzucker als Bindemittel bei der Herst. von Kalomeltabletten und vor dem Vorrätighalten der letzteren überhaupt. Er fand bei der Unters. verschiedener Proben, dafs der Sublimatgehalt der Tabletten mit der Dauer der Aufbewahrung zunimmt. Das Kalomel von 6 Wochen alten Tabletten enthielt durchschnittlich 0,36 %, das von Tabletten, die 4—5 Monate aufbewahrt worden waren, 0,37 %, das von Tabletten aus dem Jahre 1900 0,46 % und das von Tabletten aus dem Jahre 1899 bereits 0,70 % $HgCl_2$. Diese $HgCl_2$-Mengen erreichen zwar nicht einmal den zehnten Teil der gröfsten zulässigen Einzelgabe von $HgCl_2$, doch ist nicht ausgeschlossen, dafs unter ungünstigen Verhältnissen oder bei sorgloser Aufbewahrung noch gröfsere Mengen von $HgCl_2$ gebildet werden. (Apoth.-Ztg. 16. 561—62. 10/8.) DÜSTERBEHN.

Kerkhof, *Über Solvosalkalium und Solvosallithium.* Vf. hat durch Einw. der berechneten Mengen von KOH, bezw. Li_2CO_3 auf *Salol-o-phosphinsäure* in Ggw. geeigneter Lösungsmittel (MICHAELIS u. KERKHOF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2172; C. **98**. II. 823) das K- u. Li-Salz dieser S., ersteres in krystallinischer Form, dargestellt. — $K \cdot C_{13}H_{10}O_6P = C_6H_5COO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot PO(OH)(OK)$, reagiert sauer, giebt in wss. Lsg. mit $FeCl_3$ einen rein weifsen Nd., l. in k. W. zu 5 %, zers. sich beim Erhitzen der Lsg. — $Li \cdot C_{13}H_{10}O_6P$, amorph, in k. W. noch leichter l. als das K-Salz, dem es im übrigen gleicht. — Die Salze sind ungiftig, denn Kaninchen vertrugen 8 g des K-Salzes pro die in Einzelgaben von 2 g. — Nach W. ZECHEL-Stadtoldendorf (Berl. Med. Woche **1901**. Nr. 27) besitzt das Lithiumsalz die Wirkung eines milden Antiseptikums und bei innerlicher Darreichung die eines Diuretikums und Antarthritikums; es hat ferner bei fieberhaften Erkrankungen, wie Influenza, günstige Erfolge aufzuweisen gehabt. Die beiden Salze kommen als *Solvosalkalium* und *Solvosallithium* in den Handel und werden von der Chemischen Fabrik Helfenberg A.-G., vorm. EUG. DIETERICH, dargestellt. (Apoth.-Ztg. **16**. 591. 21/8. Helfenberg.) DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Antiarthrin* von SELL & Co., München, besteht aus gleichen Teilen Gerbstoffsaligenin und Salicin. Die Darst. des Kondensationsprod. aus Saligenin und Gerbstoff ist im DRP. 111963 (C. **1900**. II. 650) beschrieben. — *Apallagin* ist das Hg-Salz des Nosophens (Tetrajodphenolphtaleïns) u. wird als Antiseptikum empfohlen. — *Arsenik-Salicyl-Cannabis-Pflastermull* (Unna) enthält auf 1 m je 5 g arsenige S. und Cannabisextrakt u. 20 g Salicylsäure. Wird zur Behandlung von Carcinom und krebsverdächtigen Stellen empfohlen. — *Boliformin* nennt Apotheker HIRSCHFELD, Berlin, ein veterinäres Wundheilmittel (Streupulver), weifslich graues, schwach nach Formaldehyd riechendes Pulver, welches als Kondensationsprod. des Formaldehyds mit Aluminaten, bezw. als ein intramolekular an Alumin. hydrosilic. gebundener, polymerisierter Methylaldehyd bezeichnet wird. — *Corpulin*, ein gegen Fettleibigkeit empfohlenes Mittel, enthält nach H. SALOMON das jodhaltige Extrakt des Blasentangs (Fucus visculosus), ferner Tamarinden u. Cascara Sagrada. — *Medizinische Malzwürzen* — Malzwürze mit Eisen (0,193 % Fe in l. Form) u. Malzwürze mit Fichtennadelextrakt — werden in neuerer Zeit von der Vereinsbrauerei SCHÖNBECK & Co. in Paderborn in den Handel gebracht. Erstere wird bei Blutarmut, Nervosität etc., letztere bei katarrhalischen Affektionen empfohlen. (Pharm. Ztg. **46**. 666. 21/8.) DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Chuchuarin* nennt MOREAU das von ihm aus Senecarpus anacardium, einem indischen Aphrodisiakum, isolierte, in weifsen Oktaedern krystallisierende Alkaloid $C_{20}H_{18}O_2N_2$ von beifsendem Geschmack. Es tötet in einer Dosis von 0,001 g einen 15 kg schweren Hund in

wenigen Minuten und wirkt in geringeren Gaben als Aphrodisiakum, ohne üble Nebenwirkungen zu zeigen. — *Laktanin* ist das *Bismutbilaktomonotannat* (DRP. 113128; C. **1900**. II. 551) der Société chimique des usines du Rhône. — *Sanatolyn*, ein Desinfektionsmittel österreichischer Herkunft, wird durch Mischen von sogen. 100%iger Carbolsäure mit überschüssiger konz. H_2SO_4 unter Zusatz von etwas $FeSO_4$ und darauffolgendes Verdünnen der M. mit W. dargestellt. Schwarzbraune, nach Teer und SO_2 riechende, mit W. und A. in allen Verhältnissen mischbare Fl., D^{15}. 1,26, die nach HAMBURG folgende Zus. besitzt: Freies Kresol 4,46%, gebundenes Kresol (als Kresolsulfosäure) 13,07%, freie H_2SO_4 17,86%, gebundene H_2SO_4 (als Kresolsulfosäure) 9,68%, Asche 0,91%, KW-stoffe Spuren. (Pharm. Ztg. **46**. 674. 24/8.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

B. Schulze, *Düngebedürfnis der Böden*. Aus einer größeren Anzahl Bodenarten, deren Düngebedürfnis durch Vegetationsverss. geprüft wurde, hebt Vf. einige besonders charakteristische hervor, die besonders einen deutlichen Mangel an P_2O_5, teilweise auch an CaO und K_2O zeigten. Bei einigen dieser Böden, bei denen neben Hafer auch Erbsen als Versuchspflanzen dienten, ergab sich, daſs durch Erbsen der P_2O_5-Mangel weit stärker angezeigt wurde, und daſs der dem Hafer noch genügende Kalivorrat den anspruchsvolleren Erbsen nicht mehr genügte. Obwohl nun aus anderen Gründen die Erbse nicht als bessere Versuchspflanze anzusehen ist, kann die Erbsenkultur unter Umständen doch eine wertvolle Ergänzung des Haferversuchs liefern. (Jahresber. d. Agr. Chem. Vers.-Stat. Breslau. **1899**. 15; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **30**. 585—86. 20/8. Ref. WRAMPELMEYER.) MACH.

F. Garrigou, *Nutzbarmachung der Weinschlempen und der durch Krankheit verloren gegangenen Weine als Dünger*. Vf. berechnet, daſs in Mittelfrankreich jedes Jahr 3600000 Hektoliter Weinschlempe in die Kanäle und Fluſsläufe flieſsen, und daſs in diesem Jahre über 10000000 Hektoliter durch Krankheit unverkäuflich gewordenen Weines fortgegossen worden sind. Es entsprechen diese Zahlen etwa 8000 Tonnen Mineralsubstanz mit 440000 kg Kali u. 3000 Tonnen phosphorsaurem Kalk und 17000 Tonnen organischer Substanz, die für die Landwirtschaft verloren gehen, und deren Wert sich zu 7000000 Fr. berechnet. Vf. schlägt vor, diese Substanzen nutzbar zu machen, indem man diese Fll. in groſsen Eisenblechkufen eindunsten läſst und der Sonne dadurch zu Hilfe kommt, daſs man unter diesen Bottichen die trockenen Weinblätter u. -reben verbrennt, wodurch man weiteren wertvollen Dünger — nach der Berechnung des Vf.'s aus 40000000 kg Blättern u. Ranken 5800 Tonnen Asche mit 828494 kg Kali und 700000 kg Phosphorsäure — gewinnen könne. Insgesamt würden sich auf diese Weise 2200 Tonnen Kali und 1231 Tonnen Phosphorsäure als Dünger gewinnen lassen. Die Trester können ebenfalls verbrannt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 252—54. [22/7.*].) DÜSTERBEHN.

Ulderigo Somma, *Über die Iris oder Schwertlilie in Toskana*. Nach einigen kurzen historischen Bemerkungen beschreibt Vf. Vorkommen, Aussehen und Kultur der Iris in Italien u. erörtert besonders auf Grund eigener diesbezüglicher Verss. die Bedingungen und Erfordernisse zu einem rationellen Anbau dieser durch ihr Rhizom geschätzten Pflanze. Vf. tritt für einen ausgedehnten Anbau der Iris ein, zumal derselbe wenig Mühe und Kosten verursacht, und auch die Blätter der Pflanze noch als Streu verwandt werden können. Bei der Dest. liefert das Irisrhizom etwa 0,8% von dem in der Parfümerie verwendeten Iriscampher. (Staz. sperim. agrar. ital. **34**. 417—38. 13/8. [Mai.] Önologische Vers.-Stat.) ROTH.

P. P. Dehérain, *Die Versuchsfelder zu Grignon.* 1. Verss. mit Kartoffeln. Die Wirkung von Kunstdünger war teilweise erfolgreich, im allgemeinen aber unregelmäfsig, so dafs jeder Vers. einer Erklärung scheiterte. Verss. mit künstlicher Berieselung, die jedoch nicht bei den Kartoffeln, sondern bei zur Gründüngung verwendeten Wicken angewandt wurde, ergaben, dafs infolge der Bewässerung von den Wicken wesentlich mehr Trockensubstanz erhalten wurde, dafs aber die Düngewirkung der im Herbst untergegrabenen Wicken nur eine sehr geringe war, die Vf. auf die grofse Trockenheit des Jahres zurückführt.

2. Verss. mit Zuckerrüben. Die in grofsen, 4 cbm fassenden Kästen angestellten Verss., bei denen die Wirkung der Bewässerung mit und ohne Düngung (bei einigen Verss. Gründüngung) festgestellt werden sollte, führen Vf. zu dem Schlufs, dafs zur B. von Nitraten nicht allein die Ggw. N-haltiger Stoffe im Boden genügt, sondern dafs der Boden auch feucht sein mufs. Eine nicht gedüngte, feuchte Erde nitrifiziert besser als eine trockene reichlich gedüngte Erde. Die D. des Rübensaftes ist zwar bei den bewässerten Parzellen etwas geringer, jedoch verschwindet der Unterschied von $^1/_{10}$—$^2/_{10}$ Grad gegen die aufserordentlich starke Erhöhung der Ernte. Verss. über die Pflanzweite lieferten wohl infolge der Witterung so unregelmäfsige Resultate, dafs sie zur Lsg. der Frage nicht dienen können.

3. Verss. mit Luzerne und Esparsette sollten erweisen, wie lange diese Pflanzen im Gemisch gute Ernten liefern. Die Ernte im ersten Jahre war ziemlich schwach, im zweiten Jahre recht gut, Bewässerung steigerte die Ernte erheblich. Im dritten Jahre wurde, da Gräser überhand genommen hatten, beschlossen, die Einw. von Kunstdünger zu erproben. Die Ernte war noch ziemlich hoch, eine Wirkung der Kunstdünger war nicht zu bemerken. Im vierten Jahre mufste der Vers. wegen Überwiegens schlechter Gräser aufgegeben werden. Nach Vf. kann das rasche Verschwinden der Futterkräuter durch die Mischung, aber auch durch CaO-Mangel des Bodens, sowie schliefslich durch eine gewisse Müdigkeit für Leguminosen veranlafst worden sein. Die Verss. sollen fortgesetzt werden. (Ann. agron. **26.** 369; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **30.** 630—35. 20/8. Ref. Wrampelmeyer.) Mach.

Pietro Scarafia, *Chemische Zusammensetzung und Nährwert der Malzkeime und der Trockenrückstände gekeimter Gerste aus italienischen Bierbrauereien.* Die folgende Tabelle enthält die vom Vf. für italienische Biertreber verschiedener Herkunft gefundenen Zahlen, die von den von Wolff und Settegast für Biertreber angegebenen Werten bedeutend abweichen:

	Wasser Prozente	Rohfett Prozente	Rohproteïn Prozente	Verdauliches Proteïn. Proz.	Asche Prozente	Rohfaser Prozente	Pentosane Prozente	Stickstofffreie Extraktstoffe (a. d. Diff. ber.) Prozente
I. Malzkeime . . .	14,10	3,46	12,08	6,80	9,625	15,235	11,98	33,52
II. Malzkeime[1] . .	8,59	1,8475	15,89	9,29	12,64	12,51	13,42	35,1025
III. Trockenrückstände	9,39	6,44	17,99	11,49	7,39	17,25	13,66	27,88

[1]) Im Gegensatz zur Probe I. stammen diese Keime aus einer Brauerei, in der dieselben vor dem Verkauf getrocknet werden.

Auch der Nährwert der italienischen Biertreber — vom Vf. wurde allerdings nur die verdauliche Stickstoffsubstanz auf künstlichem Wege nach Stutzer bestimmt — erscheint geringer, als der sonst in der Litteratur angegebene. Immerhin ist aber

auch für Italien eine ausgedehntere Verwendung der Biertreber als Viehfutter zu empfehlen. (Staz. sperim. agrar. ital. **34**. 321—37. 22/8. [Juli.] Pisa.) Roth.

Floriano Guerrieri, *Die Weintrester als Viehfutter im Vergleich mit Heu und Stroh.* Vf. teilt zunächst folgende Analysen von sicilianischen Trestern, Heu und Stroh mit, bezogen auf lufttrockene Substanz und in Prozenten angegeben:

	Trester	Heu	Stroh		Trester	Heu	Stroh
Wasser	16,7193	14,3445	10,6462	SiO_2	0,2114	0,5873	2,8360
Organische Substanz	80,3754	77,6296	83,2954	CO_2	0,7600	1,1500	0,6380
Asche	2,9053	8,0259	6,0584	P_2O_5	0,1696	0,3005	0,0834
Extraktstoffe l. in sd. W. a. organ.	10,2674	31,3333	12,1667	SO_3	0,1706	0,5644	0,3823
Extraktstoffe l. in sd. W. b. mineral.	0,3072	5,7500	3,2500	Cl	0,0047	0,6323	0,2835
Stärke	14,5839	3,2940	17,9433	Al_2O_3	0,0650	0,2340	0,2778
Zucker	1,5682	8,3300	2,4900	Fe_2O_3	0,3790	0,0851	0,0854
Dextrin	3,6316	8,0100	2,0830	CaO	0,7764	1,0991	0,4804
Rohfaser	42,5314	31,9400	27,9330	MgO	0,0246	0,7771	0,1848
Rohfett	0,6427	1,1250	1,2250	K_2O	0,2515	1,6632	0,7556
Gesamtstickstoff	0,5880	1,5867	0,3967	Na_2O	0,0898	0,9244	0,0427
Rohproteïn	2,8875	7,0000	1,0206				

Aus diesen Daten folgert Vf., daſs die Trester, von geringerem Wert als Heu und Stroh, nur als Ergänzungsfutter benutzt werden können und allerhöchstens das Stroh zu ersetzen im stande sind. (Staz. sperim. agrar. ital. **34**. 338—46. 22/8. [März.] Palermo. K. Landw. Vers.-Stat.) Roth.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. Doelter, *Über die Bestimmung der Schmelzpunkte bei Mineralien und Gesteinen.* Vf. empfiehlt zu den Bestimmungen das Pyrometer, verwendet aber statt des in der Praxis üblichen Hecht'schen Rohres engere Porzellanröhren mit weit dünnerer Wandung oder sehr hohe Porzellan- oder Chamottetiegel mit dicker Glasur, in welch' letzterem Falle das Pyrometer sich in einem unten offenen Rohre befindet. Bei der ersten Methode muſs reichlich Pulver zur Verfügung stehen. Die auf beiden Wegen erhaltenen Resultate differieren nur wenig, während sich bei Benutzung von Platintiegeln sehr erhebliche Abweichungen ergaben. Schwierig ist es, den F. sicher zu konstatieren, es sind dazu 5—10 Beobachtungen erforderlich, die um nicht mehr als 10—20° von einander abweichen dürfen. Ist der F. erreicht, so ist die M. wachsweich, nimmt Eindrücke an, wird klebrig, schmilzt an Porzellan, Platin etc. an u. erscheint nach dem Erstarren amorph. Über dieser Umwandlungstemperatur verhält sich die M. wie Glas, wird 20—80° darüber vollkommen flüssig u. läſst sich in Fäden ausziehen. Als Schmelzofen diente der Fourquignon- oder (bei notwendiger kleiner Flamme) der Hempelofen, bei der Verwendung der hohen Tiegel muſs der Ofen natürlich stets oben offen sein und von den Tiegeln weit überragt werden.

Rhombische Pyroxene sind sehr schwer schmelzbar, so konnte Enstatit von Bamle überhaupt nicht zum Schmelzen gebracht werden. Bronzit von Kraubath schmilzt etwas schwerer als Leucit bei etwa 1330°. Hypersthen von St. Paul hat F. 1185 bis 1195°. Von monoklinen Pyroxenen liegt beim Wollastonit von Cziklowa F. etwas über 1232°, beim Augit von Sasbach bei 1070°, bei dem von Arendal bei 1065—1072°, bei dem von Ribeira das Patas bei 1073°, bei Diallag von La Prese bei 1060—1078°, beim Augit von Garza (Capverden) bei 1055°, bei dem von Siderañ bei 1020—1040°, bei Ägirin von Langensundfjord bei 915°, bei Spodumen von

Sterling bei 925°. **Hornblende** von Lukow schmilzt bei 1025°, **Gastaldit** von St. Marcel (Piemont) bei 1015°, lauchgrüner **Aktinolith** von Pfitsch bei 1230°. Bei Feldspäten wurden folgende FF. bestimmt: **Orthoklas** vom St. Gotthard 1155°, **Mikroklin** vom Pikes-Peak 1147°, **Sanidin** vom Drachenfels (nicht ganz rein) 1120°, **Albit** von Pfitsch 1099,5°, **Albit** aus dem Kalkstein von Stainz 1103°, **Oligoklas** von Bakerville 1110°, **Labrador** von Kiew 1119°, **Anorthit** vom Vesuv 1124°. **Leucit** hat F. ca. 1300°, **Eläolith** von Norwegen 1045°, unreiner **Nephelin** vom Somma 1095°, **Meionit** vom Vesuv 1156°, **Sarkolith** vom Vesuv 1152°. **Meroxen** vom Vesuv hat F. 1225° (bis 1240°), **Biotit** von Miask 1110—1115°, **Muscovit** von New-Hampshire 1202—1208°, **Lepidolith** von Rozena 900°. Beim **Olivin** schwankt F. nach dem Fe-Gehalt, bei dem vom Kapfenstein liegt F. über 1250°, bei dem lichtgelben vom Vesuv bei 1350—1380°, bei dem dunkelgrünen einer Olivinbombe um 1140°. Der **Almandin** von Radenthein hat F. ca. 1077°, der **Grossular** von Auerbach 1090°, der gelblichweiſse Grossular von Rezbanya 1099°, der **Almandin** von Traversella 1072°, der **Melanit** von Frascati 900—920°. Der **Magnetit** von Morawitza hat F. (im Mittel) 1155°, der **Spinell** von Orange City 1240°, der **Zoisit** ca. 1080°, **Turmalin** von Übelbach über 1020°, **Natrolith** vom Hohentwiel 910°, **Analcim** 875—879°, **Sodalith** von Ditró 908—922° (nicht rein). Bei der Mehrzahl der gesteinsbildenden Mineralien liegt also F. zwischen 1050 und 1200°, bei nur wenigen unter 1000°. — Bei den Gesteinen ist für F. der SiO_2-Gehalt zwar maſsgebend, aber nicht ausschlieſslich, man sieht aus folgender Tabelle vielmehr auch deutlich einen solchen des Fe, sowie des Na gegenüber K, Ca u. Mg:

	SiO_2	Weichwerden	Flüssig
Granit (Bachergebirge)	69,4	1230°	—
Granit (Predazzo)	71,56	1150°	1240°
Monzonit	ca. 52	1115°	1190°
Phonolith (Teplitz)	56,16	1010°	1070°
Vesuvlava	48,12	1030°	1080°
Leucitit (Topo)	48,46	1040°	1070°
Ätnalava	ca. 48,5	962°	1010°
Basalt (Remagen)	43,60	992°	1060°
Limburgit (Kaiserstuhl)	42,78	995°	1050°

(TSCHERMAK's Mitt. **20**. 210—32.) ETZOLD.

V. Neuwirth, *Magnetit im Granit von Wiesenberg in Mähren.* Der aus weiſsem, gelblichem oder fleischrotem Orthoklas, grauem Quarz und silberweiſsem Muskovit bestehende Pegmatit oder Schriftgranit führt accessorisch Granat (im Orthoklas) und Magnetit in derben Massen oder Krystallen. Die letzteren Krystalle (0 mit ∞0) sind eisenschwarz, mehr oder weniger metallglänzend, stark magnetisch, Härte 5,5, erreichen bis Haselnuſsgröſse und lassen sich häufig aus dem Gestein vollkommen herausschlagen. (TSCHERMAK's Mitt. **20**. 260—61.) ETZOLD.

J. Joly, *Der Kreislauf des Salzes und die geologische Zeit.* Den Voraussetzungen, die ACKROYD (S. 227) bei seinen Berechnungen gemacht hat, stehen die wirklichen Verhältnisse, soweit sie bekannt sind, entgegen. Zum Beispiel die Verschiedenheit der Zus. der verschiedenen Salzseen. So hat das tote Meer ganz andere Bestandteile wie das Meer, der dagegen viel weiter vom Meere abliegende groſse salzige See hat nahezu die gleiche Zus. Die aus dem Verhältnis des Chlorgehaltes, der für flieſsendes W. der Atmosphäre, resp. dem Erdreich entstammt, gezogenen Schlüsse sind irreführend, weil andere Bestandteile gänzlich vernachlässigt sind. Der Vf. berechnet unter der Annahme, daſs der ganze Chlorgehalt u. das entsprechende Natrium dem

fliefsenden W. durch Regen zugeführt wird, aus dem Kreislauf des Salzes das maximale Alter der Erde zu 148 und mit Berücksichtigung einiger Nebenumstände zu 141 Millionen Jahren. Doch ist zu bemerken, dafs die Annahmen einigermafsen willkürlich sind, da manche Verhältnisse nicht berücksichtigt sind, z. B. dafs im Meere der Chlor-, im fliefsenden W. der Natriumgehalt stark überwiegt. Ferner ist es fraglich, wie weit der Chlorgehalt des binnenländischen Regens von der Zerstäubung des im Meere gelösten Salzes herrührt. Bei Berücksichtigung dieser Einflüsse ergeben sich noch andere Werte. Schliefslich hebt der Vf. noch hervor, dafs es zweifelhaft sei, ob die lösende Wirkung des W. in früheren Perioden stärker gewesen ist. (Chem. News **83**. 301—3. 30/6.) Böttger.

William Ackroyd, *Über den Kreislauf des Salzes und seinen Zusammenhang zu chemisch-geologischen Problemen.* Der Vf. beantwortet die Einwendung von Joly (vorst. Ref.) gegen seine Ausführungen (S. 227) u. behandelt einige Fragen spezieller zur Aufklärung mifsverstandener Auffassung. (Chem. News **84**. 56—57. 4/8.) Böttger.

F. E. Wright, *Die foyaitisch-theralitischen Eruptivgesteine der Insel Cabo Frio, Rio de Janeiro, Brasilien.* Von Tiefengesteinen sind vertreten: 1. Pulaskit u. Nordmarkit, 2. Umptekit, 3. Eläolithsyenit, 4. Essexit; von Ganggesteinen: 1. Bostonit, 2. Nephelinaplit, 3. Tinguait, 4. Monchiquit, 5. Limburgit. Der *Pulaskit* und *Nordmarkit* sind einander so ähnlich, dafs sie gemeinsam behandelt werden. Es sind mittel- bis grobkörnige, hypidiomorph- bis panidiomorphkörnige, graue Gesteine mit etwas vorherrschenden hellen Gemengteilen und miarolitischem Gefüge. Gemengteile: Feldspat (perthitische Verwachsung von Orthoklas und Mikroklin mit Albit), Sodalith und Nephelin (spärlich, in Spreustein oder in Analcim übergehend), Lepidomelan (mit viel Fe ohne Li), Amphibol (oft in skelettartiger Verwachsung mit dem Feldspat), Diopsid (älter als der Amphibol). Übergemengteile: Titanit, Eisenerze, Apatit, Zirkon und wahrscheinlich Låvenit und Rinkit. 1. Zus. des Nordmarkits. — *Umptekit* von dem der Insel Cabo Frio gegenüber liegenden Festland. Grau, sehr feinkörnig, mit einsprenglingsartigen Feldspatleisten (wieder wie oben Mikroperthit), Amphibolsäulen (wie oben Übergang von Barkevikit nach Arfvedsonit), Pyroxensäulen (Diopsid) und Glimmerblättchen (lepidomelanähnlich). Die dunklen Gemengteile reichern sich zu Flecken an. Miarolitisches Gefüge, hypidiomorph- bis panidiomorphkörnige Struktur mit Neigung ins porphyrartige. Übergemengteile: Apatit, Titanit, Ti-haltige Eisenerze, Pseudomorphosen von Goethit nach Pyrit. Zus. 2. — *Eläolithsyenit* bildet die Hauptmasse des im Gneifs auftretenden Stockes der Insel Cabo Frio. Eine grob- bis grofshypidiomorphkörnige Felsart von grauer Farbe, bestehend aus Mikroperthit, Nephelin, Sodalith und Pyroxenen der Diopsid-Ägirinreihe, sowie kleinen Mengen von grünlichem Amphibol, Zirkon, Apatit, Magnetit, Pyrit, Låvenit, Rinkit, Rosenbuschit, Fluorit, Granat u. einigen anderen Mineralien. Eine Analyse konnte nicht durchgeführt werden. (Fortsetzung folgt.)

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O
1.	58,46	0,28	16,56	5,69	2,59	Sp.	0,62	2,62	6,23	5,44	1,21
2.	58,75	0,77	17,46	2,37	2,45	Sp.	1,08	2,55	6,81	5,87	0,74

	P_2O_5	CO_2	Cl	SO_3	Summe	ab O	Summe	D.
1.	0,23	0,04	0,29	Sp.	100,26	0,05	100,21	2,674
2.	0,30	0,12	0,65	0,16	100,03	0,15	99,88	2,672.

(Tschermak's Mitt. **20**. 233—59.) Etzold.

W. W. Fisher, *Alkalische Wässer aus Kalkformationen.* Es ist eine auffällige und schon mehrfach erörterte Erscheinung, dafs die Brunnenwässer aus dem Kalkstein unter London, ebenso aus Kalksteinformationen in Essex, Wokingham und

Windsor, statt, wie sonst Wässer aus Kalkstein, sehr kalkhaltig zu sein, im Gegenteil sehr kalkarm sind, dagegen viel Alkalien in Form von Chloriden, Sulfaten u. Carbonaten enthalten. Ein Tiefbrunnen von Trafalgar Square hat seit nahezu 50 Jahren fast völlig konstant in 100000 Teilen: 85,7 Teile Trockenrückstand, 4,29 $CaCO_3$, 3,15 $MgCO_3$, 18,82 Na_2CO_3, 28,64 Na_2SO_4, 27,34 NaCl, 2,16 KCl, 0,40 Fe_2O_3 und P_2O_5, 1,0 SiO_2.

Die Annahme, diese Zus. sei auf Eindringen von Seewasser zurückzuführen, ist völlig unhaltbar. Dagegen haben alle die genannten Orte das Gemeinsame, dafs der Kalkstein in weitem Umfange mit einer undurchlässigen Thonschicht überdeckt ist, so dafs das W. nur an dem Rande dieser Thonschicht eingedrungen sein kann und so einen relativ weiten Weg im Kalkstein durchlaufen hat, und dieses unter hohem Druck. Eine Probe Kalkstein aus 500 Fufs Tiefe unter London enthielt 93,9% $CaCO_3$, 4,20% SiO_2, 0,50% Fe_2O_3 und P_2O_5, 0,70% $MgCO_3$, 0,28% Na_2SO_4, 0,20% NaCl, 0,03% Na_2CO_3. Vf. nimmt an, dafs derartig durch Überdeckung mit Thon geschützte Kalksteinlager bisher nicht ausgewaschen sind und sich daher eindringendes W. zunächst mit den ll. Bestandteilen des Kalksteins, den Alkalien, sättigt, während an ungeschützten Kalksteinen die Alkalien bereits ausgewaschen sind. Nach Vf.'s Ansicht stammen also die Alkalien derartiger Wässer direkt aus dem Kalkstein selbst. (The Analyst **26**. 202—13. August. [1/5.*].) Woy.

E. **Ludwig** und **Th. Panzer**, *Über die Therme von Monfalcone*. (Tschermak's Mitt. **20**. 185—98. — C. **1900**. II. 1186.) Etzold.

Analytische Chemie.

A. **Ebeling**, *Rhodankalium als Indikator bei der Reduktion von Eisenoxyd- zu Oxydulverbindungen*. Die Bedenken, welche Volhard (S. 660) äufsert, hat Vf. vor Erprobung seiner Methode ebenfalls gehabt, aber gefunden, dafs 1—2 Tropfen Rhodankalium nicht störend wirken. Die Reduktion des Rhodans durch Wasserstoff ist so aufserordentlich langsam, dafs selbst bei Zusatz nur eines Tropfens Rhodankaliumlsg. sich noch immer am Schlufs der Reduktion geringe Mengen Rhodan vorfanden, die bei der Titration aber höchstens ein Mehr von 0,4 ccm Permanganat, meistens jedoch nur 0,1 u. 0,2 ccm ausmachten. Bei Eisenbestimmungen, bei denen es nicht gerade auf minutiöse Genauigkeit ankommt, wird man daher bei richtiger Befolgung der Vorschrift nach dieser Methode recht brauchbare Resultate erzielen, bei bedeutender Arbeitserleichterung. (Z. f. angew. Ch. **14**. 785. 30/7. Hannover.) Woy.

C. A. **Jungclaussen**, *Phenolphtaleïn als Indikator bei den Sättigungsanalysen des D. A. B. IV.* (Vgl. S. 145 und 441.) Vf. modifiziert seine Schlufsfolgerungen bezüglich der Verwendbarkeit des Phenolphtaleïns als Indikator in der gewöhnlichen Acidimetrie. Er weist u. a. darauf hin, dafs eine n.-Kalilauge nur unter den Voraussetzungen bei der Sättigungsanalyse benutzt werden kann, die bei deren Einstellung auf n.-Salzsäure eingehalten wurden. Es müsse also der Anspruch des Arzneibuches, der in dieser Richtung nur bezüglich der $^1/_{10}$- und $^1/_{100}$ n.-Kalilauge erhoben wird, verallgemeinert werden. Weiter hebt Vf. hervor, dafs im Arzneibuch jede Angabe über die Konzentrationsverhältnisse, die bei der Bestimmung inne zu halten sind, fehlt. — Die Bestimmung der Carbonate in Form einer Restanalyse gelingt, wenn die eingekochte Lsg. stets auf das bestimmte ursprüngliche Mafs wieder verd. und mit der Rücktitrierung gewartet wird, bis die Fl. wieder erkaltet ist. — Da eine durch Auflösen von Kali caustic. alcohole depurat. bereitete Kalilauge niemals völlig carbonatfrei ist, und andererseits nach E. Schmidt sich das Hämatoxylin bei carbonatfreier Kalilauge völlig bewährt hat, so wäre für die Chinaalkaloidbestim-

mung eine carbonatfreie Kalilauge zu fordern, während in Ggw. von Jodeosin ein geringer Carbonatgehalt der Lauge nicht stört. — Am Schlufs seiner Betrachtungen über die Angaben des Arzneibuches bezüglich der n.-Kalilauge und deren Verdünnungen wirft Vf. die Frage auf, ob es sich nicht empfehlen würde, bei den mafsanalytischen Bestimmungen des Arzneibuches die Benutzung eines Korrektionskoeffizienten insoweit zu gestatten, als z. B. von zwei korrespondierenden Lsgg. zwar die eine absolut richtig sein soll, die andere aber noch als richtig anzusehen ist, wenn auf dem Standgefäfs derselben der Korrektionskoeffizient der ersteren gegenüber richtig vermerkt ist. (Apoth.-Ztg. **16**. 595—96. 24/8. [20/7.] Hamburg.) DÜSTERBEHN.

H. Pellet, *Bestimmung des Schwefels in Pyriten, Schlacken, Brennstoffen etc.* Von den zur Bestimmung des Schwefels in Brennstoffen empfohlenen Methoden hält Vf. allein diejenige auf trockenem Wege für zuverlässig. Er schmilzt 1 g Substanz mit einem Gemisch von 20 g Soda und 10 g Kalisalpeter, löst dann in HCl u. fällt mit $BaCl_2$, ohne vorher zur Trockne zu bringen. Zur Bestimmung des nutzbaren Schwefels röstet er die Kohle u. bestimmt die Sulfate im Rückstand. (Ann. Chim. anal. appl. **6**. 281—85. 15/8.) WOY.

Otto Schmatolla, *Eine Bestimmung von Chlor neben Jod und Brom.* Das Verf. beruht darauf, dafs starke Oxydationsmittel aus Jodiden und Bromiden reines Jod und Brom freimachen, dagegen nicht aus Chloriden. Jodnatrium oder Bromnatrium prüft Vf. in folgender Weise auf Chlor: 0,05 g werden mit etwa 5 g reinem Salpeter u. 3 g W. zum Sd. erhitzt u. unter allmählichem Zusatz von je einem Tropfen konz. Schwefelsäure u. Ersatz des verdampfenden W. so lange gesiedet, bis die Lsg. farblos geworden ist, u. auf Zusatz eines weiteren Tropfens Schwefelsäure eine Entw. von Jod oder eine Gelbfärbung nicht mehr erfolgt. Wird die von Jod befreite Lsg. mit W. auf 200 ccm verd., so darf ein Tropfen Silbernitrat nur eine kaum sichtbare Trübung hervorrufen. Durch einen sehr grofsen Überschufs von Nitrat wird der Chlorverlust, der sich sonst nicht ganz vermeiden läfst, so eingeschränkt, dafs er unter 2% bleibt, und das Chlor gleichzeitig auch quantitativ ermittelt werden kann. Halogensalz zu Nitrat mufs hierfür etwa 1 : 100 betragen. Die Konzentration ist eine richtige, wenn der erste Tropfen Schwefelsäure eine lebhafte Jod- oder Bromentw. hervorruft. Bei Bromsalzen fügt man vorteilhaft stets 2 Tropfen Schwefelsäure zu. (Pharm. Ztg. **46**. 645—46. 14/8.) WOY.

W. E. Ridenour, *Bestimmung von Alkalihydrat in Gegenwart von Carbonat.* Nach der Methode von R. T. THOMPSON titriert man die wss. Lsg. der zu untersuchenden Probe mit n. HCl zunächst unter Gebrauch von Phenolphtaleïn, welches das Hydrat u. die Hälfte des Carbonats anzeigt. Dann fügt man Methylorange hinzu, titriert zu Ende u. findet so die zweite Hälfte des Carbonats. Durch vergleichende Verss. mit reiner Na_2CO_3-Lsg., sowie von Mischungen derselben mit NaOH-Lsg. fand Vf., dafs Phenolphtaleïn nicht die Hälfte des Carbonats anzeigt. Es zeigt sich aber ein bestimmtes Verhältnis zwischen den Resultaten, wenn man Na_2CO_3-Lsg. mit Methylorange allein oder mit Phenolphtaleïn und dann mit Methylorange titriert. Aus den Analysenergebnissen läfst sich daher für die in Frage stehende Methode folgende Berechnung ableiten: Um die Zahl der Kubikzentimeter n. HCl zu erhalten, welche dem in einem Gemisch von Alkalihydrat u. -carbonat enthaltenen Carbonat entspricht, mufs man die bei der Titration mit Phenolphtaleïn u. dann Methylorange durch letzteren Indikator angezeigte Anzahl Kubikzentimeter mit 2 multiplizieren u. dann durch den Faktor 104,5726 dividieren. (Journ. Franklin Inst. **152**. 119—21. 11/8. [28/3.] Philadelphia. Laboratory of G. W. LORD.) FAHRENHORST.

M. Nencki und **J. Zaleski**, *Über die Bestimmung des Ammoniaks in tierischen*

Flüssigkeiten und Geweben. Die von den Vff. bei ihren Unterss. über den Ammoniakgehalt des Blutes (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **36.** 385; C. **95.** I. 510) angewendete modifizierte WURSTER'sche Methode der NH_3-Bestimmung (Destillation des Blutes mit Kalkmilch bei 10—15 mm Druck und 38° C.) giebt nach einer vorläufigen Mitteilung von A. BIEDL u. H. WINTERBERG (Wien. klin. Wchschr. **1901**) schwankende, bis zu einem gewissen Grade von der verwendeten Kalkwassermenge abhängige NH_3-Werte. Offenbar enthält das Blut N-haltige organische Substanzen, welche sich bereits bei der erwähnten Behandlung unter NH_3-B. zersetzen. Vff. haben sich von der Richtigkeit dieser Angabe überzeugt und deshalb versucht, ob sich nicht bei Anwendung von MgO an Stelle von Kalkmilch das gesamte im Blut (bezw. in Organen) vorhandene NH_3 erhalten läfst, ohne dafs Zers. jener Verbb. eintritt. Das ist nun thatsächlich der Fall: während bei der Einw. steigender Kalkwassermengen auf ein bestimmtes Quantum Blut steigende NH_3-Werte erhalten werden, ist der durch die Vakuumdestillation mit MgO gelieferte NH_3-Wert bei Anwendung der verschiedensten MgO-Mengen ziemlich konstant. Beim Blute genügt übrigens seine eigene Alkaleszenz, um die geringen darin vorhandenen NH_3-Mengen auszutreiben; dagegen ist bei Organbreien der MgO-Zusatz zur Gewinnung des gesamten NH_3 unentbehrlich. Aus diesen Erfahrungen ergiebt sich für die NH_3-Bestimmung in Blut und Organen ein Verf., dessen Ausführung im Original genau beschrieben und durch eine Abbildung des von den Vff. benutzten Destillationsapp. erläutert ist. — Dafs die bei der Vakuumdestillation mit MgO aus Blut u. Organen entweichende Base wirklich NH_3 ist und höchstens Spuren von Alkylaminen enthalten könnte, davon haben sich Vff. durch Analyse des Pt-Doppelsalzes überzeugt.

Nach dem neuen Verfahren haben J. **Zaleski** und W. **Horodyński** *NH_3-Bestimmungen im Blute verschiedener Gefäfsbezirke* ausgeführt und gefunden, dafs, während 100 ccm arterielles Hundeblut im Mittel 0,35 mg NH_3 enthalten, das Pfortaderblut derselben Tiere im Mittel einen NH_3-Gehalt von 1,45 mg in 100 ccm aufweist. Näheres hierüber beabsichtigen Vff. später mitzuteilen.

Ferner haben Vff. in Gemeinschaft mit **Popoff** das neue Verf. auch benutzt, um ein Urteil *über die durch Autoxydation von Eiweifskörpern erhältlichen NH_3-Mengen* zu gewinnen. Lsgg. von krystallisiertem Serumalbumin, Serumglobulin und Oxyhämoglobin (aus Pferdeblut) wurden nach Filtration durch CHAMBERLAND-Filter, mit festem Ätzkali versetzt, in sterile Gefäfse eingeschlossen und 3—6 Wochen lang bei 37° C. sich selbst überlassen. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die Menge des absorbierten O_2 (aus der Abnahme des O_2 in der mit der Eiweifslösung miteingeschlossenen Luft), sowie des gebildeten NH_3 (mittels des neuen Verf.) bestimmt. Während das Oxyhämoglobin ca. 4—5°/₀ seines Gewichtes an O_2 absorbierte, nahmen die beiden anderen untersuchten Eiweifsstoffe aus der eingeschlossenen Luft nur ca. 1—2°/₀ ihres Gewichtes an O_2 auf. Die durch die Autoxydation gebildeten NH_3-Mengen sind nicht unbeträchtlich: eine Globulinlsg., von welcher 100 ccm vor dem Versuch bei der Vakuumdestillation mit MgO 1,5 mg NH_3 lieferten, gab nach der Autoxydation bei der gleichen Behandlung 28,5 mg NH_3 in 100 ccm. (Ztschr. physiol. Ch. **33.** 194—209. 7/8. [29/6.] St. Petersburg. Chem. Lab. des Inst. für experimentelle Medizin.) BURIAN.

A. G. Mac Kenna, *Analyse von Wolfram- und Chromstahl.* Die Behauptung von HERTING (Z. f. angew. Ch. **14.** 165; C. **1901.** I. 645), beim Aufschliefsen von siliciumhaltigem Eisen durch HCl ginge SiH_4 fort, ist durchaus irrig. Ob mit HCl oder HNO_3 aufgeschlossen wird, bedingt keinen Unterschied. Der Hinweis HERTING's, dafs bei der Schwefelbestimmung zu niedrige Resultate erzielt werden, wenn der theoretische Faktor gebraucht wird, betrifft ein seit Jahren bekanntes Faktum. Die

B. einer mit HCl flüchtigen Silikowolframsäure hält Vf. nach diesbezüglichen Verss. für nicht eintretend. Chromstahl löst sich sehr wohl in Säure. Vf.'s Methode der Chrombestimmung ist schliefslich eine völlig andere, als die von LEDEBUR beschriebene. Vf. titriert Chrom in salpetersaurer Lsg. nach der Oxydation zu Chromsäure mit $KClO_3$. (Z. f. angew. Ch. **14**. 828—29. 13/8. Pittsburg Pa.) WOY.

Max Liebig jr., *Zur volumetrischen Bestimmung des Bleisuperoxyds in der Mennige.* 0,5 g der fein gebeutelten Mennige werden in einem kleinen ERLENMEYER-Kölbchen mit 25 ccm $^1/_{10}$ n. Natriumthiosulfat u. 10 ccm einer etwa 30°/₀ig. Essigsäure versetzt, durch Schütteln gel., 10 ccm Jodkaliumlsg. 1 : 10 und 2—3 ccm Jodzinkstärkelsg. zugegeben und mit $^1/_{10}$ n. Jodlsg. zurücktitriert. Verbrauchte ccm Jodlsg. mal 239 = °/₀ PbO_2 der Mennige. Das Ende der Rk. zeigt sich durch den Umschlag des citronengelben Jodbleies in ein schmutziges Dunkelgelb äufserst scharf an. (Z. f. angew. Ch. **14**. 828. 13/8.) WOY.

P. Truchot, *Die Probenahme behufs Analyse von industriellem Schwarzkupfer.* Vf. hat (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 444; C. **1901**. I. 204) auf einen Mangangehalt des Kupfers aufmerksam gemacht, worauf HOLLARD (Ann. Chim. anal. appl. **6**. 162; C. **1901**. I. 1389) erwiderte, das Mangan finde sich nur in der dem Kupfer noch zufällig anhaftenden Schlacke. Vf. hält es für unberechtigt, dafs der Analytiker eine derartige Unterscheidung macht. Die Probe müsse in dem Zustande analysiert werden, wie sie eingeliefert würde, und die zur Analyse selbst verwendete Teilprobe müsse aufs Genaueste dem Durchschnitt der eingesandten Proben entsprechen. Schwarzkupfer enthielt 0,08—0,10°/₀, Rohstein 0,90—1,10°/₀, Schlacke 8,50—9,50°/₀ Mn. (Ann. Chim. anal. appl. **6**. 286—88. 15/8.) WOY.

H. Ost u. **W. Klapproth**, *Die Fällung des Zinns aus seinen Sulfosalzen und seine Trennung von Antimon durch Elektrolyse.* Der Trennung und Bestimmung des Antimons und Zinns aus ihren Sulfosalzlsgg. nach CLASSEN haften aus der Vermischung der Anoden- und Kathodenfl. Übelstände an. Vff. führen deshalb diese Elektrolyse in einer Zelle mit Diaphragma aus. Sie haben den Verlauf der Antimonfällung (Z. f. angew. Ch. **1900**. 827) studiert. Es folgen nunmehr die Verss. über Fällung des Zinns aus Na_2S- und $(NH_4)_2S$-Lsg. Aus letzterer Lsg. wird Zinn leicht völlig ausgeschieden, aus reinem Na_2S dagegen nicht. Die Ursache der auffallenden Stromstöfse, welche bei der Elektrolyse in $(NH_4)_2S$-Lsg. mit Platinanode entstehen, liegt in Vorgängen an der Anode.

Zur Trennung von Zinn und Antimon werden die Sulfide in möglichst wenig Na_2S gel. und zu einem bestimmten Volum gefällt. In einem Teile dieser Lsg. wird Antimon allein, in einem zweiten Teile werden Antimon u. Zinn bestimmt, ersteres in einer Na_2S-Lsg., letzteres in einer $(NH_4)_2S$-Lsg. Die Ausfällung ist in 2 Stunden beendet. Versuchsapp. u. Arbeitsvorschrift werden genau beschrieben. (Z. f. angew. Ch. **14**. 817—27. 13/8. Techn.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule Hannover.) WOY.

H. Steudel, *Über den Nachweis von Amidozuckern.* I. Mitteilung. Zum Nachweise von Amidozuckern empfiehlt Vf. die Darst. der *Phenylisocyanatverbindungen* der ersteren, da das Phenylisocyanat mit Glucosamin und Isoglucosamin swl., gut charakterisierte krystallisierte Verbb. liefert.

Phenylisocyanatverbindung des Glucosamins, $C_{13}H_{18}O_6N_2$. 2,25 g Glucosaminchlorhydrat (aus Hummerschalen) wurden in 30 ccm W. und 10 ccm n.-Kalilauge gel. und unter Schütteln und Kühlung tropfenweise 1,19 g Phenylisocyanat zugefügt; der entstandene Krystallbrei wurde aus verd. Essigsäure u. aus W. umkrystallisiert. — Grofse, rhombische Krystalle. — Bräunt sich bei 200° u. schm. bei 210°. (Ztschr. physiol. Ch. **33**. 223—24. 7/8. [10/7.] Heidelberg. Physiol. Inst.) BURIAN.

Ad. Langfurth, *Zum Nachweis von Bierhefe in Prefshefe nach Bau.* Vf. kann trotz der Erwiderungen von Herzfeld (S. 363) und Küttner und Ulrich (S. 650) auf Grund seiner eingehenden Unterss. die Bau'sche Methode zum Nachweis von Bierhefe in Prefshefe nicht als mafsgebend anerkennen. Es steht unerschütterlich fest, dafs sich reine Lufthefen im Handel befinden, welche 1%ige Melitrioselsgg. schon innerhalb 24 Stunden quantitativ vergären, während alle vom Vf. untersuchten Lufthefen die Melitriose stark angriffen. Die Bau'sche Methode mag immerhin dazu dienen, verdächtige Hefen von unverdächtigen zu scheiden, um so das Material für weitere Unterss. zu sichten, sie kann aber niemals allein ausschlaggebend sein. (Z. öffent. Ch. **7**. 281—82. 15/8. [5/8.] Altona.) Woy.

Uhlenhut, *Weitere Mitteilungen über die praktische Anwendung meiner forensischen Methode zum Nachweis von Menschen- und Tierblut.* Vf. führt Fälle aus der Praxis an, in denen es ihm gelang, mit Sicherheit Menschenblut vom Tierblut zu unterscheiden, und dort, wo es sich um Tierblut handelte, die Tierspezies, von der dieses abstammte, anzugeben. Das Verf. ist früher beschrieben worden (Dtsch. med. Wchschr. **26**. Nr. 46; **27**. Nr. 6; C. **1901**. I. 206. 584).

Wie Vf. sich von neuem überzeugen konnte, ist seine „biologische Rk." eine rein spezifische; man kann aber auch mittels derselben die Verwandtschaft verschiedener Tiere demonstrieren. Die durch das Verf. hervortretenden verwandtschaftlichen Beziehungen verschiedener Tierklassen sind nur dann recht deutliche, wenn das Serum ein möglichst hochwertiges ist. Für forensische Zwecke ist ein Serum zu verlangen, das, zu einer schwach gelblich gefärbten Blutlsg. im Verhältnis von ca. 1 : 40 hinzugesetzt, fast augenblicklich oder wenigstens in einer Minute eine deutliche Trübung hervorruft. Ferner ist die Konzentration der Blutlsg. für den Ausfall der Rk. von Einflufs.

Nicht jedes Tier eignet sich zur Darst. eines geeigneten hochgradigen Testserums; bisher wurden von Kaninchen die am sichersten wirkenden Sera gewonnen. Das Serum wird zentrifugiert oder durch Berkefeldfilter steril filtriert und entweder mit 0,5% Phenol oder mit Chlf. konserviert.

Vf. konnte schliefslich noch feststellen, dafs das Serum eines mit Menschenblut vorbehandelten Kaninchens auch in eiterhaltigem Sputum (von Tuberkulösen) und in menschlichem Sperma Trübungen erzeugt, Thatsachen, die für die gerichtsärztliche Praxis wohl Beachtung verdienen. Die Reaktion ist daher für menschliches Eiweifs spezifisch. (Dtsch. med. Wchschr. **27**. 409—501. Greifswald. Hyg. Inst.) Proskauer.

M. E. Pozzi-Escot, *Nachweis von Alkaloiden auf mikrochemischem Wege.* Wie Vf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1062; C. **1901**. I. 1245) ausgeführt hat, leistet die Pikrinsäure nicht das, was Popoff sich von ihr für den mikrochemischen Nachweis versprochen hat. Nach vielfachen Verss., welche die Mehrzahl der Alkaloidreagenzien in verschiedensten Lsgg. umfafsten ist Vf. zu der Überzeugung gekommen, dafs es ein allgemeines Reagens für alle Alkaloide überhaupt nicht geben wird, da hierfür die chemische Natur der als Alkaloide bezeichneten Stoffe viel zu verschieden ist. (Ann. Chim. anal. appl. **6**. 288—89. 15/8. Lab. von G. Jacquemin in Malzéville.) Woy.

H. Quantin, *Beobachtungen zu der Handelsanalyse des Weinsteins.* Vf. verbessert einen Formelfehler in seiner Mitteilung (S. 503). (Ann. Chim. anal. appl. **6**. 308. 15/8.) Woy.

Ernst Gutzeit, *Eine Methode, das spezifische Gewicht des Milchplasmas und der Milchfettes in Milch zu bestimmen.* Unter Milchplasma — zur Unterscheidung von Milchserum — versteht Vf. die nach dem Entfernen der geformten Elemente restierende

Fl., unter Serum diejenige, welche nach Beseitigung der durch Fermente, resp. SS. gerinnenden Eiweifskörper verbleibt. Die D. des Milchplasmas und Fettes in der Milch läfst sich aus der D. und dem Fettgehalte der Milch und der D. und dem Fettgehalte der aus derselben hergestellten Magermilch berechnen. Die vom Vf. dafür entwickelten Gleichungen beruhen auf der Voraussetzung, dafs die D. der in der Magermilch verbleibenden Fettkügelchen die gleiche ist, wie die der in Rahm gehenden, dafs die „Fettkügelchen" nur aus Fett bestehen, und dafs die D. des Plasmas der Magermilch die gleiche ist, wie diejenige des Plasmas der Milch. (Milch-Ztg. **30**. 513—15. 17/8. Königsberg.) PROSKAUER.

Matteo Spica, *Untersuchung und Nachweis von Citronensäure im Wein.* Das Verf. des Vf.'s beruht darauf, dafs nur die Citronensäure, aber nicht die Weinsäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 in Acetondicarbonsäure, bezw. Aceton u. CO_2 spaltet. Die Bestimmung selbst führt Vf. folgendermafsen aus: 100 ccm des zu prüfenden Weins werden auf dem Wasserbade bis zur sirupösen Konsistenz eingedampft, der Rückstand wiederholt mit kleinen Mengen absolutem A. aufgenommen, gut durchgemischt, die alkoh. Lsg. abfiltriert, mit alkoh. KOH versetzt, dafs die Fl. schwach sauer reagiert, nach ein paar Minuten das gebildete Kaliumditartrat abfiltriert und das Filtrat genau mit alkoh. KOH neutralisiert. Bei Ggw. von Citronensäure im Wein entsteht hierbei ein weifser Nd., der abfiltriert, getrocknet und eventuell gewogen werden kann. Das Citrat erhitzt man alsdann im Röhrchen mit sehr wenig H_2SO_4 im Wasserbade oder direkt mit kleiner Flamme bis zur Entw. von Gasbläschen, wobei infolge der Ggw. von Calciumtartrat die Fl. sich bräunt. Man verd. mit wenig W., macht unter Vermeidung von Erwärmung mit KOH alkal. und fügt zum Nachweis der Citronensäure, bezw. des Acetons einige Tropfen Nitroprussidnatrium hinzu, mit dem Aceton eine blutrote Färbung annimmt, die auf Zusatz von Essigsäure in ein mehr oder weniger intensives Rotviolett übergeht je nach der Menge der im Weine vorhanden gewesenen Citronensäure und der gröfseren oder geringeren Vorsicht, Verluste an Aceton zu vermeiden. Bei Abwesenheit von Citronensäure färbt sich die alkal. Lsg. mit Nitroprussidnatrium grünlichgelb, eine Färbung, die auch nach einigen Stunden in der ursprünglich blutroten Färbung bei Ggw. von Citronensäure auftritt und die der Ggw. von Weinsäure zuzuschreiben ist. — Mittels Nitroprussidnatrium liefs sich auf diese Weise noch 0,001 g Citronensäure ohne jede Schwierigkeit erkennen. (Gaz. chim. ital. **31**. II. 61—67. 23/8. [Juli.] Palermo. Lab. Chim. della R. Stazione Agraria.) ROTH.

Otto Schmatolla, *Wertbestimmung von Spiritus saponatus.* Vf. nimmt die Bestimmung des freien und gebundenen Alkalis, bezw. der Seife in folgender Weise vor. Er erwärmt 10 ccm Seifenspiritus 2—3-mal mit der genügenden Menge reiner, gesättigter Kochsalzlsg., prefst die Seife durch ein Leinwandläppchen ab, filtriert die vereinigten Kochsalzlaugen blank und titriert sie, am zweckmäfsigsten in Ggw. von Methylorange, mit $^1/_{10}$ n.-HCl. Phenolphtaleïn ist gleichfalls als Indikator zulässig, wenn man die Fl. etwas verdünnt und gegen Ende der Sättigung in der Siedehitze titriert. Es dürfen höchstens 3 ccm $^1/_{10}$ n.-HCl zur Sättigung erforderlich sein. — Weitere 10 ccm Seifenspiritus werden mit 1—2 Tropfen Methylorange (1 : 500) versetzt und, namentlich gegen das Ende zu, langsam mit $^1/_{10}$ n.-HCl bis zur bleibenden Rötung titriert. Es müssen 28,5—29 ccm $^1/_{10}$ n.-HCl verbraucht werden. Die ausgeschiedenen Fettsäuren können einen Anhalt für die Reinheit der Seife geben. (Pharm.-Ztg. **46**. 674. 24/8.) DÜSTERBEHN.

Giuseppe Sesti, *Beitrag zur Analyse der Tanninsubstanz.* Die Verss. ergaben, dafs alle im Laboratorium üblichen Filterpapiere mehr oder weniger Tannin je nach ihrer Qualität zurückhalten und sich allmählich damit bis zu einer gewissen, ziem-

lich weiten Maximalgrenze zu sättigen suchen. Auch die mit w. W. gewaschenen und getrockneten Filterpapiere verhielten sich analog. Einzig und allein Asbest erwies sich von den geprüften Filtersubstanzen gegen Tannin indifferent. Bei Bestimmungen von Gerbsäure, z. B. in Sumach, wird man daher zweckmäfsig ein Filtrieren vermeiden. Es genügt, in der Wärme zu extrahieren, die verd. Lsg. nach dem Durchschütteln sich etwa 4 Stdn. absetzen lassen und von der überstehenden Fl. die zur Titration erforderlichen wenigen Kubikzentimeter zu entnehmen und andererseits den Nd. vom Kupfertannat (II. Phase der Analyse) etwas zu erwärmen. — Die von der Versuchsstation in Palermo bei den Gerbsäurebestimmungen benutzte, etwas modifizierte Methode von LOEWENTHAL-MACAGNO wird folgendermafsen ausgeführt: 5 g Sumachpulver werden entweder in der Wärme mit W. extrahiert u. nach dem Abkühlen auf 500 ccm mit W. verd., oder aber 48 Stdn. mit 500 ccm W. digeriert. Man nimmt dann von der klaren Lsg. 10 ccm, verd. mit W. auf etwa 400 ccm, fügt 10 ccm verd. H_2SO_4 und 20 ccm Indigkarminlsg. hinzu und titriert in der Kälte mit $^1/_{20}$ n. $KMnO_4$. Andererseits werden von der inzwischen filtrierten Lsg. 20 ccm mit 10 ccm ammoniakalischer Kupferlsg. (22 g $CuSO_4$ in 1 l NH_3, 1 ccm dieser Lsg. = 0,014 Tannin) gefällt, mit Wasser zu 200 ccm aufgefüllt und davon 100 ccm abfiltriert. Diese werden, mit Wasser auf 400 ccm aufgefüllt, ebenfalls mit 10 ccm verd. H_2SO_4 und 20 ccm Indigkarminlsg. mit $^1/_{20}$ n. $KMnO_4$ titriert. Die jetzt verbrauchte Zahl der Kubikzentimeter $KMnO_4$ giebt, abgezogen von der erst verbrauchten Zahl der Kubikzentimeter $KMnO_4$ und mit 2,078 multipliziert, den Prozentgehalt des Sumachs an Tannin an. (Staz. sperim. agrar. ital. **34**. 346—58. 22/8. [Februar.] Palermo. K. Landw. Vers.-Stat.) ROTH.

Technische Chemie.

W. E. Ridenour, *Die Chemie der Abscheidungen in Dampfkesseln.* Die Kesselsteine lassen sich in vier Gruppen einteilen: 1. in Calciumsulfatsteine, — 2. in Calciumcarbonatsteine, — 3. in Silikatsteine u. — 4. in Magnesiasteine. Die der ersten Klasse angehörenden lassen sich meist durch ihr hartes, porzellanartiges Aussehen erkennen. Das Calciumsulfat ist, wie Vf. fand, stets als Anhydrid vorhanden. Die Calciumcarbonatsteine zeichnen sich durch krystallinische Struktur aus, sie sind meist ziemlich weich, wenn nicht andere Beimengungen, wie Magnesia, $CaSO_4$ oder SiO_2, vertreten sind. Das meiste Interesse bieten die Silikatsteine, welche jedenfalls dadurch entstehen, dafs bei starkem Kochen unter Druck die im W. enthaltene freie Kieselsäure auf Calciumcarbonat einwirkt. Diese Ansicht wird bestätigt durch die Analyse eines W. mit beträchtlichem Gehalt an $CaCO_3$ u. eines aus ihm gebildeten Silikatkesselsteins, welcher kein Calcium in Form des Carbonats mehr aufweist. Das Aussehen der Glieder dieser Klasse ist kein charakteristisches. In den Magnesiasteinen ist das Mg in der Regel als Hydrat vorhanden, zuweilen allerdings auch als Carbonat. Es ist sehr wohl möglich, dafs sich zunächst Carbonat abscheidet, welches dann durch die Hitze in Hydrat u. sogar in Oxyd verwandelt wird. Die Zus. der Kesselsteine, welche sich aus demselben W. bilden, ist in den verschiedenen Teilen des Kessels oft eine sehr wechselnde. Vf. teilt eine Anzahl Analysen von Kesselsteinen mit, welche den verschiedenen Gruppen angehören. (Journ. Franklin Inst. **152**. 113—18. 11/8. [28/3.] Philadelphia. Laboratory G. W. LORD.) FAHRENHORST.

J. Bronn, *Die Fabrikation der Thonerde und der schwefelsauren Thonerde.* Vf. giebt zunächst einen Überblick über die Alaunfabrikation im 19. Jahrhundert, geht dann auf die Darst. von Aluminiumsulfat und Thonerdehydrat über, wobei die wichtigsten Methoden eingehender besprochen werden, und schliefst mit einer Übersicht

über die Weltlage der Thonerdeindustrie, enthaltend Förderungsmenge des Rohmaterials, Export- und Importzahlen der Hauptstaaten, Einfuhrzollsätze in verschiedenen Ländern und Zusammenstellung der neuesten Patente. (Z. f. angew. Ch. **14**. 844—54. u. 868—77. 20/8. u. 27/8. [8/1.*] Vortrag, gehalten im Berliner Bezirksverein Deutscher Chemiker.) WOY.

Fr. Bubák, *Pilze der Rübenknäule.* Unter Anwendung verschiedener Methoden zur Gewinnung von Reinkulturen untersuchte Vf. zahlreiche Samenproben der Zuckerrübe auf Pilzsporen. Es wurden stets sehr viele Sporen gefunden. Hauptsächlich waren es die nur an die Knäule angeflogenen Sporen saprophytischer Pilze, unter denen sich viele Spezies aus den Gattung Penicillium, Aspergillus, Sterigmatocystis, Verticillium, Mucor, Rhizopus, Chaetomium, ferner Eurotium repens, Thamnidium elegans, Stachybotris atra, Alternaria tenuis, Hormodendron cladosporioides, Trichothecium roseum, Sordaria fimicula, Stysanus Stemonitis etc., darunter auch einige neue Pilzformen befanden. Da diese Keime nur angeflogen sind, findet man an Proben aus verschiedenen Gegenden auch verschiedene Pilze, einige sieht man jedoch immer, wie Penicillium glaucum und Mucor racemosus. Von parasitischen Pilzen fand Vf. angeflogen Cercospora beticola, Sporodesmium putrefaciens und Phoma Betae, die beiden letzteren, deren Mycel nachgewiesen wurde, auch im Perigon. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **25**. 593—94. 20/8. [März.] Prag. Vers-Stat. f. Zuck.-Industrie.) MACH.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12i. Nr. 123692 vom 28/2. 1900. [2/9. 1901].

John Rudolphs u. Johannes Härdén, Stockholm, *Verfahren zur Herstellung von Graphit aus Kohle mittels elektrischer Ströme.* Das Verf. besteht darin, dafs auf die Kohle gleichzeitig ein schwach gespannter Heizstrom in Form von Gleichstrom oder Wechselstrom von geringer Wechselzahl (etwa 25—100 Wechsel in der Sekunde) u. ein hochgespannter Wechselstrom von hoher Wechselzahl (mindestens 50000 Wechsel in der Sekunde) einwirken gelassen wird. Jede Stromart wird durch eine besondere Leitung dem zu behandelnden Kohlestück zugeführt und dieses gleichzeitig der Wirkung beider Stromarten unterworfen.

Kl. 12i. Nr. 123860 vom 27/5. 99. [3/9. 1901].

Francis Mudie Spence, David Dick Spence u. Howard Spence, Manchester, *Verfahren zur Darstellung basisch schwefelsaurer Titandoppelsalze.* Zur Darst. löslicher, fester, krystallinischer basisch schwefelsaurer Titandoppelsalze von der allgemeinen Formel $TiO_2 \cdot SO_3 + X_2SO_4$, worin X Natrium, Kalium oder Ammonium (NH_4) bedeutet, aus titansäurehaltigen, event. vorbereiteten Materialien, bezw. Abfallprodd., schmilzt man derartige Materialien, um die Titansäure in l. Form zu erhalten, mit Alkalibisulfat, behandelt die geschmolzene M. mit k. oder h. W. in Ggw. von nicht weniger als etwa 10% freiem oder schwach gebundenem SO_3, um ein Ausscheiden von Titansäure in unl. Form zu vermeiden, und dampft die erhaltene, in geeigneter Weise von unl. Bestandteilen befreite Lsg. bis zu einer D. von etwa 1,4 ein, wobei und worauf die Titandoppelsalze auskrystallisieren.

In den Fällen, wo die Titansäure in dem zu behandelnden Material durch

Schwefelsäure leicht aufschliefsbar ist oder, wie bereits erwähnt, durch eine vorbereitende Behandlung leicht aufschliefsbar gemacht worden ist, kann man das Material anstatt mit Alkalibisulfat mit h. Schwefelsäure behandeln, und zwar in offenen Gefäfsen oder unter Druck. Die anzuwendende Schwefelsäure mufs nur im Überschufs vorhanden sein, um die Titansäure l. zu machen und im l. Zustand zu erhalten, wobei die Stärke dieser S. naturgemäfs je nach Art des aufzuschliefsenden titansäurehaltigen Materials verschieden genommen werden kann.

Die erhaltene schwefelsaure Titanlsg. wird dann auf geeignete Weise von dem unl. Rückstand getrennt und das betreffende Alkalisulfat, bezw. Ammoniumsulfat zur B. des gewünschten Doppelsalzes hinzugefügt, und zwar vorzugsweise in Form des neutralen Salzes. Die hinzugefügte Menge mufs so bemessen sein, dafs auf je 1 Mol. gel. Titansäure wenigstens 1 Mol. Alkalisulfat hinzugefügt wird. Enthält z. B. die Lsg. etwa 20% freie Schwefelsäure und etwa 16% Titansäure, so kann man, wenn das basische Natriumtitansulfat erhalten werden soll, zu je 100 Gewichtsteilen der Lsg. etwa 50 Gewichtsteile Na_2SO_4 hinzusetzen. Alsdann wird die Lsg., wie oben beschrieben, durch Eindampfen konz., um das betreffende basisch schwefelsaure Titandoppelsalz auszuscheiden.

Kl. 12 l. Nr. 123861 vom 5/12. 1900. [31/8. 1901].

C. Scheuer, Linden b. Hannover, *Verfahren zur Darstellung schwefelsäurefreier Salzsäure.* Man läfst arsenhaltige oder von Arsen befreite rohe Salzsäure von der Konzentration, welche die zu gewinnende reine S. haben soll, in eine über den Kp. der Salzsäure (ca. 118—120°) erhitzte und im Sieden erhaltene Lsg. von Chlormagnesium kontinuierlich einfliefsen, wobei schwefelsäurefreie S. mit unverändertem Gehalt an Salzsäure abdestilliert.

Die Zus. der Chlormagnesiumlsg. ändert sich bei diesem Verf. nur in der Weise, dafs ein dem Schwefelsäuregehalt der zugeführten Salzsäure entsprechender Teil des Chlormagnesiums in Bittersalz übergeführt wird. Das Chlor des Chlormagnesiums geht hierbei in Form von reiner Salzsäure in das Destillat mit über und wird so bestens verwertet. Hat sich der Gehalt der Lsg. an Bittersalz mit der Zeit derart erhöht, dafs der genannte Kp. dieser nicht mehr aufrecht erhalten werden kann, so wird die Lsg. auf Bittersalz verarbeitet.

Kl. 12 l. Nr. 123862 vom 18/8. 1900. [3/9. 1901].

Eduard R. Besemfelder, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von Oxyden, insbesondere ätzenden Oxyden aus den betreffenden Haloid- oder Sauerstoffsalzen.* Die Darst. geschieht unter Benutzung der durch Pat. 115070 geschützten Verf. zur Erzeugung von Mischgas. Dieses besteht in einer ununterbrochenen Einführung kohlehaltigen Materials in eine Retorte (Entgasen) unter Benutzung der transportierten Wärme des Wassergases von der Vergasung des entgasten, glühenden Materials zur kontinuierlichen Beheizung des zu entgasenden Materials im Inneren des Entgasers und der Wärme des Abgases (Generatorgases) der Aufblaseperiode zur kontinuierlichen Aufsenheizung des Entgasers und ist im besonderen gekennzeichnet durch die Verb. einer bestimmten Anzahl Wassergasgeneratoren mit einem einzigen für sämtliche Wassergaserzeuger des Systems gemeinsamen, selbstthätig genügend entgastes, glühendes Material in ununterbrochenem Strom liefernden Entgaser, wobei eine selbstthätige Verteilungsvorrichtung das entgaste, glühende Material unaufhörlich auf die zugehörigen, im Gasen begriffenen Vergaser verteilt und den oder die warmblasenden Generatoren von der Materialzuführung und der Innenheizung des gemeinschaftlichen Entgasers ausschliefst.

Wird nun statt der Kohle allein ein Gemenge von Sauerstoff- oder Haloidsalz mit genügend Kohle, Koks oder einem anderen kohlenstoffhaltigen Material und beispielsweise noch so viel Calciumcarbonat oder Calciumoxyd, dafs durch dasselbe ein

Flüssigwerden des Reaktionsgemisches in der Hitze des Wassergasgenerators möglichst vermieden wird — Salze, welche unschmelzbare Oxyde ergeben, wie z. B. Cölestin, gebrauchen natürlich derartige, das Flüssigwerden verhütende Zusätze nicht —, dem vorstehend gekennzeichneten Verf. unterworfen, so gelangen die Sauerstoffsalze auf etwa 900° C. erwärmt und reduziert (z. B. Na_2SO_4 als Na_2S), die Haloidsalze nur erwärmt aus dem Entgaser in den Vergaser, um darin nun dem Wassergasbereitungsprozefs, d. h. gelegentlich der Ausführung desselben der abwechselnden Einw. von überhitztem und bei Anwesenheit von Kohle und der hohen Temperatur rasch und vollständig dissociierendem Wasserdampf und danach der Einw. von Prefsluft und der durch dieselbe aus der Kohle gebildeten Kohlensäure bei hoher Temperatur so lange ausgesetzt zu werden, bis die Säuren und Gase ausgetrieben und die Oxyde im Generator allein zurückgeblieben sind. Durch diese Bildung von Wassergas aus dem im Entgaser verkokten und in rationellster Weise vorgewärmten, bezw. glühend gemachten und nötigenfalls (bei Sauerstoffsalzen) reduzierten Reaktionsgemisch selbst wird dieses im Generator auf so hohe Temperatur gebracht, dafs bei unmittelbarer Anwendung von Haloidsalzen als Ausgangspunkt für die Oxyddarstellung die von Lunge im Anschlufs an die Beobachtungen Spring's (Ber. Dtsch. chem. Ges. **1885**. 345) ausgesprochene Erwartung einer technisch verwertbaren direkten Zerlegung von Haloidsalzen in Oxyde und Halogenwasserstoffe verwirklicht wird (s. auch Lunge, Sodaindustrie **1896**. [3] 162), zumal die Wirkung des Wasserdampfes vervollständigt wird durch die bei dem auf das Einblasen des Wasserdampfes folgenden Einblasen von Luft auf den Koks sich bildenden Gase: Kohlensäure, bezw. Kohlenoxyd und Sauerstoff sowie überschüssige Luft selbst bei örtlichen Temperaturen bis etwa 1600° C.

Die Gleichungen, welche vermutlich die hierbei statthabenden Vorgänge in der Hauptsache wiederspiegeln, sind:

I. bei dem Wasserdampfeinblasen:

$$2NaCl + H_2O = Na_2O + 2HCl,$$

II. bei dem Lufteinblasen:

$$C + O_2 = CO_2;\ CO_2 = CO + O \text{ (bei hoher Temperatur)}$$

$$2NaCl + CO + O = Na_2O + COCl_2(\underbrace{CO + Cl_2}\ .\ .\ .\ 18800 \text{ cal.})$$

$$COCl_2 + O = CO_2 + Cl_2(\underbrace{CO + O}\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ 68960 \text{ cal.})$$

$$Na_2O + CO_2 = Na_2CO_3,$$

III. bei der nun wiedererfolgenden Wasserdampfeinblasung:

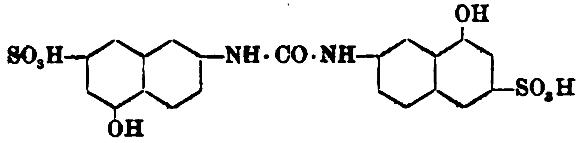
$$Na_2CO_3 + H_2O = 2NaOH + CO + O \text{ etc.}$$

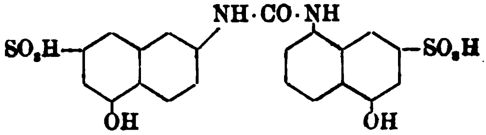
Da nach dem Verf. gemäfs Patent 115070 das Prod. des Wasserdampfeinblasens (Wassergas) von dem des Lufteinblasens (Abgas) getrennt gehalten wird, so würde hiernach die Salzsäure aus dem Wassergas, das Chlor aus dem Abgas (hier $CO_2 + Cl_2$) zu isolieren sein.

Kl. 12o. Nr. 123693 vom 17/6. 1900. [3/9. 1901].
(Zus.-Pat. zu Nr. 116200, früheres Zus.-Pat. Nr. 116201;
vgl. C. **1901**. I. 70.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von freie Hydroxylgruppen enthaltenden unsymmetrischen Harnstoff-, bezw. Thioharnstoffsulfosäuren der Naphtalinreihe.* Behufs Gewinnung unsymmetrischer *Harnstoff-*, bezw. *Thioharnstoffsulfosäuren der Naphtalinreihe* unterwirft man an Stelle der gemäfs dem Hauptpatent verwendeten Amidonaphtolsulfosäuren hier ein Gemisch zweier dieser Substanzen in molekularen Mengenverhältnissen bei Ggw. einer Salzsäure bindenden Substanz der Einw. von Phosgen oder Thiophosgen. Dafs hierbei

gemischte Harnstoffsulfosäuren und nicht etwa Gemische der symmetrischen Verbb. entstehen, wird daraus geschlossen, dafs beim fraktionierten Fällen der Lsgg. der erhaltenen Prodd. mit Kochsalz die einzelnen Fraktionen stets genau dieselben Eigenschaften zeigen, und dafs die mit diesen einzelnen Fraktionen hergestellten Farbstoffe sämtlich genau die gleichen Nüancen und sonstigen charakteristischen Merkmale aufweisen. Leitet man z. B. in die Lösung des Gemisches von *β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure* und *β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure* in Sodalsg. *Phosgen* ein, so entsteht die gemischte Harnstoffsulfosäure (I.), ein graues, in W. und verd. Mineralsäuren

I. 

II. 

ll. Pulver; die alkal. Lsg. fluoresziert nicht im Gegensatz zu den Lsgg. der Ausgangsmaterialien; in saurer Lsg. nimmt die Verb. kein Nitrit auf, sie giebt aber mit Diazoverbb. Farbstoffe, die ungebeizte Baumwolle direkt anfärben. Beim Ersatz des Phosgens durch Thiophosgen wird die der Formel I. entsprechende *Thioharnstoffsulfosäure* erhalten, ein fast weifses, in W. und verd. SS. ll. Pulver. Aus einem in Sodalsg. gelösten Gemisch von *β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure* und *α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure* entsteht bei der Einw. von Phosgen die Harnstoffsulfosäure der Formel II., ein graues Pulver, ll. in W., verd. SS. und Alkalien.

Kl. 12o. Nr. 123746 vom 24/6. 1901. [31/8. 1901].

Kalle & Co., Biebrich a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Monojod- und Monobromderivaten der aromatischen Kohlenwasserstoffe.* Läfst man auf das Gemisch eines aromatischen KW-stoffes mit *Jodschwefel* (S_2J_2) konz. Salpetersäure einwirken, so entsteht in sehr guter Ausbeute das dem angewendeten KW-stoff entsprechende Jodderivat, und zwar tritt das Jod nur in den Kern, nicht in die Seitenkette ein, und es entstehen nur Monojodderivate. Als vorteilhaft hat sich die Anwendung eines Lösungsmittels für das Halogenderivat erwiesen, damit das Prod. die spezifisch leichtere Salpetersäure nicht der Einw. auf den Jodschwefel entzieht Ersetzt man den Jodschwefel durch *Bromschwefel*, so erhält man die entsprechenden Bromderivate, auch meist Monobromverbb. mit Ausnahme des Dibromdurols. Bei Verwendung leicht nitrierbarer KW-stoffe, z. B. Naphtalin, entstehen in geringer Menge Nitroverbb. Ausführlich beschrieben ist die Darst. von *Monojodbenzol* aus *Benzol*, gelöst in Benzin, D. 0,7, gepulvertem Jodschwefel u. Salpetersäure (D. 1,34). Aus *o-Xylol* entsteht in analoger Weise ein *Jodxylol* vom Kp. 225°; aus *Mesitylen*, gelöst in Benzin, Salpetersäure (D. 1,4) und Bromschwefel erhält man *Brommesitylen*. Das durch Einw. von Jodschwefel und Salpetersäure (D. 1,34) auf in Benzin gelöstes *Naphtalin* dargestellte Prod. enthält neben α-Nitronaphtalin *α-Jodnaphtalin* in gröfserer Menge als *β-Jodnaphtalin*.

Kl. 12p. Nr. 123887 vom 19/1. 1901. [3/9. 1901].

Joh. Rud. Geigy & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung von salzsaurem α-Isatinanilid.* Wenn man die erkaltete konz. schwefelsaure Lsg. von *α-Isatinanilid* nicht wie gemäfs den Patenten 113980 und 113981 (vgl. C. **1900**. II. 929) in Soda-

lsg., sondern unter gutem Rühren in eine mit Eis versetzte Lsg. eines mit Schwefelsäure keinen Nd. gebenden Chlorid, z. B. des Natriumchlorids einfliefsen läfst, so scheidet sich *α-Isatinanilidchlorhydrat* in Form eines mennigeroten, krystallinischen Nd. aus, der in Salzlsgg. unl. ist. Das *α*-Isatinanilidchlorhydrat findet Verwendung zur Darst. von künstlichem Indigo.

Kl. 22a. Nr. 123584 vom 30/4. 97. [5/9. 1901].

Kalle & Co., Biebrich a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen aus α_1-β_4-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure.* Durch Einw. von diazotierten p-Diaminen auf die o-Amidoazofarbstoffe aus p-Nitrodiazoverbb. und den peri-Amidonaphtolsulfosäuren, namentlich Amidonaphtoldisulfosäure K oder auch Amidonaphtoldisulfosäure H in Ggw. überschüssigen Alkalis entstehen Zwischenprodd., die bei der Kombination mit den m-Naphtylendiaminsulfosäuren in wertvolle Baumwolle schwarz färbende substantive Farbstoffe übergehen. Es hat sich nun ergeben, dafs diese Farbstoffe in ihren Eigenschaften wesentlich verbessert werden, namentlich in bezug auf Löslichkeit, Egalisierungsvermögen u. Farbstärke, wenn die Nitrogruppe im Farbstoffmolekül (herrührend von dem verwendeten Nitrodiazoprodd.) durch Reduktion in die Amidogruppe übergeführt wird. Die Farbstoffe gewinnen ferner durch diese Operation auch noch eine weitere diazotierbare Gruppe, wodurch sie sich mit Vorteil auf der Faser entwickeln lassen. Die Reduktion kann entweder in dem fertigen Farbstoff oder bereits vor der Darstellung des Zwischenproduktes, also noch in dem Monoazofarbstoff vorgenommen werden.

Danach werden diese neuen Polyazofarbstoffe, welche den p-Phenylendiaminrest mit einer freien Amidogruppe enthalten, dargestellt, indem man entweder in den Farbstoffen von der Zus.:

$$NO_2-C_6H_4-N{=}N-\text{p-Amidonaphtol-}\left\{\begin{array}{l}\text{disulfosäure H (oder K)}-N{=}N\\ \text{m-naphtylendiaminsulfosäure}-N{=}N\end{array}\right\rangle P,$$

wobei P den Benzidin- oder Tolidinrest bedeutet, die Nitrogruppe durch alkalische Reduktionsmittel zur Amidogruppe reduziert oder zur Gewinnung derselben Farbstoffe den p-Amidobenzolazoamidonaphtoldisulfosäure K- (oder H-) o-amidoazofarbstoff durch Einw. molekularer Mengen Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl in ein Zwischenprod. überführt und dieses mit der m-Naphtylendiamin-β_3-sulfosäure kombiniert.

Kl. 22d. Nr. 123569 vom 1/1. 1901. [3/9. 1901].

Joh. Rud. Geigy & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung eines grünen Schwefelfarbstoffs aus p-Nitrophenol.* Nach der franz. Patentschrift 230403 (vergl. Ritter's Renseignements spéciaux **1894**, Nr. 21) wird bereits p-Nitrophenol zur Darst. von Schwefelfarbstoffen verwendet, doch wird dasselbe zunächst vor dem Behandeln mit Schwefelschwefelalkali durch Behandeln mit letzterem allein reduziert, und ergeben sich dabei schwarze bis grünlichschwarze Farbstoffe. Ein wesentlich verschiedener, ungebeizte Baumwolle bläulichgrün färbender Farbstoff entsteht nun, wenn man das p-Nitrophenol nicht erst reduziert, sondern (am besten als Natronsalz) zu der Lsg. von Schwefel in Natronlauge giebt und alsdann bei ca. 200 bis 240° bis zur Beendigung der Farbstoffbildung verschmilzt. Wichtig ist dabei, dafs als Polysulfid eine gesättigte Lsg. von Schwefel in Schwefelnatrium zur Verwendung gelangt, welche z. B. in ihrer Zus. einem Natriumtetrasulfid, Na_2S_4, entspricht. Ein derartiges Polysulfid besitzt gegenüber dem Nitrophenol nicht mehr die gleiche reduzierende Wirkung wie das einfache Sulfid, wodurch offenbar das neue technische Resultat dieses Verf. bedingt ist. Von dem bei der Ggw. von Kupfersalzen nach dem Verf. der Patentschrift 101577 (vergl. C. **99**. I. 1092) erhaltenen grünen Farbstoff unterscheidet sich das neue Prod. durch seinen reineren u. blaueren Ton, sowie dadurch, dafs es durch Oxydation, z. B. mit Wasserstoffsuperoxyd, auf

der Faser nicht in Schwarz übergeführt wird wie jenes, sondern daſs der Ton ein dunkelgrünlichblauer wird. Überdies bedeutet die Weglassung der Kupfersalze einen technischen Fortschritt.

Kl. 22e. Nr. 123368 vom 13/3. 1900. [3/9. 1901].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Indigo.* In gleicher Weise wie das Phenylglycin, bezw. dessen Ester und Salze sowie verschiedene Substitutionsprodd. des Phenylglycins in Indigo, bezw. Indigoderivate übergeführt werden können (vgl. die Patentschrift 54 626, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. R. 380, und Zusätze desselben), lassen sich auch die Kohlensäurederivate der Phenylglycinester, welche nach dem Verf. der Patentschrift 121 198 (vgl. S. 68) leicht durch Einw. von Chlorkohlenoxyd auf die Ester des Phenylglycins erhältlich sind, durch schm. Alkali oder durch Erhitzen mit einem Gemisch von Alkalien und alkalischen Erden in Indigoleukokörper und schlieſslich, z. B. durch Einleiten von Luft in die Lösung der Schmelze in Indigo überführen. Die Patentschrift beschreibt die Darstellung von Indigo aus *Carbonylphenylglycinäthylester*,

$$CO\left(N<^{C_6H_5}_{CH_2COOC_2H_5}\right)_2.$$

Kl. 40a. Nr. 123764 vom 22/1. 1901. [6/9. 1901].

Brandenburg & Weyland, Kempten a. Rh., *Verfahren zum Auslaugen von Zinnerzen, besonders Silikaten oder Zinnschlacken.* Die zerkleinerten Erze oder Schlacken werden in eine kochende Bisulfatlsg. eingetragen, wobei fast augenblicklich die Zers. des Zinnsilikats unter lebhafter Wasserstoffentw. erfolgt, und die ganze M. durch die Ausscheidung von Kieselsäure gallertartig wird. Die erhaltene, von der Kieselsäure getrennte Lsg. wird auf Zinn oder Zinnpräparate verarbeitet.

Kl. 40b. Nr. 123750 vom 25/9. 1900. [6/9. 1901].

Moses Ekker, Erzsebétfalva, und **Johann Krajcsics**, Budapest, *Verfahren zur Herstellung einer nickelfarbigen Metalllegierung.* In einem Schmelztiegel werden schichtenweise nacheinander, bezw. übereinander in nachstehender Reihenfolge etwa 375 Gewichtsteile Kupfer, 2 Gewichtsteile Phosphorbronze, 700 Gewichtsteile Nickel, 8 Gewichtsteile pulverisiertes Magnesium, 375 Gewichtsteile Kupfer, 2 Gewichtsteile Aluminium, 800 Gewichtsteile Zink, 15 Gewichtsteile Kadmium, 2 Gewichtsteile Zinkasche und 750 Gewichtsteile Kupfer eingetragen, bezw. übereinander geschichtet. Das derart geschichtete Material wird sodann geschmolzen und in flüssigem Zustande Salmiakpulver (ca. 2 Gewichtsteile) hineingestreut, gut durchgerührt und in beliebige Formen gegossen.

Kl. 55f. Nr. 123666 vom 1/2. 1901. [30/8. 1901].

Chemische Fabrik Helfenberg A.-G., vorm. Eug. Dieterich, Helfenberg b. Dresden, *Verfahren zur Herstellung von Reagenspapier, welches gegen zwei oder mehr chemische Stoffe gleichzeitig empfindlich ist.* Reagenspapier, welches beispielsweise auf einem Streifen eine Schicht roten u. eine Schicht blauen Lackmusfarbstoff neben einander aufweist, gelingt es nicht ohne weiteres herzustellen, da beim Auftragen der Farbstofflsgg. letztere ineinander laufen. Nach vorliegender Erfindung gelingt dies unter Vermeidung des Ineinanderlaufens, wenn man die Papierbogen zunächst mit schmalen Isolierstreifen aus wasserundurchlässigen, möglichst indifferenten Streichmassen (*Ceresin*, *Lack*, *Wachs*, *Paraffin* etc.) durch einfaches einseitiges Auftragen versieht und danach in die noch leeren Zwischenräume die Lsgg. der verschiedenen Reagensstoffe (rotes und blaues Lackmus etc.) aufträgt.

Schluſs der Redaktion: den 2. September 1901.

Pozzi-Escot, M. E. 744.
Praibram, H. 726.
Quantin, H. 744.
Reach, F. 730.
Richards, J. W. 723. 724.
Ridenour, W. E. 741. 746.
Rouchy, C. 732.
Sackur, O. 722.
Salaskin, S. 730.
Scarafia, P. 736.
Schmatolla, O. 741. 745.
Schulze, B. 735.
Sesti, G. 745.
Soltsien, P. 731.
Somma, U. 735.
Spica, M. 745.
Spiro, K. 726.
Steinwehr, H. v. 724.
Steudel, H. 743.
Suler, B. 722.
Truchot, P. 743.
Uhlenhut 744.
Utz 733.
Woringer, B. 719.
Wright, F. E. 739.
Zaleski, J. 741. 742.
Zirn 731.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 9. September 1901.

12i. C. 8882. **Salpetersäure**, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. Carl Uebel, Stollberg II. bei Aachen. 10/3. 1900.

12m. S. 18887. **Alkalibichromat**, Verfahren zur Herstellung von —. Francis Mudie Spence, David Dick Spence, Arthur Shearer u. Thomas John Ireland Craig, Manchester, Lancaster, England. 30/6. 1900.

12p. V. 4013. **Chinaalkaloïde**, Verfahren zur Herstellung von Acidylderivaten der —. Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 24/9. 1900.

12p. V. 4149. **Chinaalkaloïde**, Verfahren zur Herstellung von Acidylderivaten der —; Zusatz zur Anm. V. 4013. Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 4/12. 1900.

22b. B. 27222. **Anthracenfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung blauer bis grüner sauer färbender —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 27/6. 1900.

12. September 1901.

12o. B. 25886. **Phenylglycin-o-carbonsäuredialkylester**, Verfahren zur Darstellung von Acidylderivaten der —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 9/11. 99.

12o. K. 20423. **Zimmtsäurebenzylester**, Verfahren zur Darstellung von —. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 30/11. 1900.

12q. F. 13738. **Oxyanthrachinone**, Verfahren zur Darstellung p-halogensubstituierter —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 25/1. 1901.

22d. B. 29118. **Baumwollfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines braunen, direkt färbenden —. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 25/4. 1901.

Alleinige Inseraten-Annahme bei Rudolf Mosse Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die **60 mm breite Petitzeile** **25 Pfennige.**

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich

R. FRIEDLAENDER & SOHN in BERLIN NW.

Vor Kurzem erschien in unserem Verlage:

Ferd. Tiemann,

Ueber die drei Lemongrasölaldehyde des Herrn W. Stiehl.

50 Seiten in 8. — Preis **1 Mark.**

Geschichte und Systematik der

Indigo-Synthesen

mit specieller Berücksichtigung der einschlägigen Patentliteratur.

Von

Arnold Reissert.

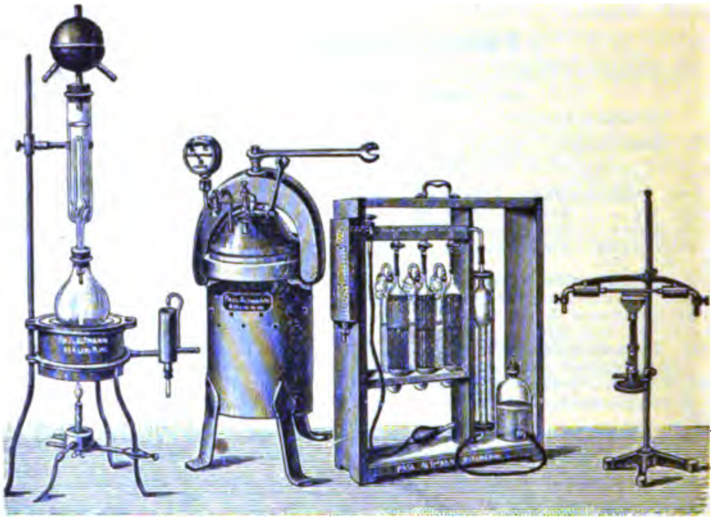
27 Seiten gr. 8. — Preis 1 Mark.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrirte Cataloge für Interessenten franco.

Patente Gegr. 1878
BERLIN N.W.
A. Kuhnt & R. Deissler
Gebrauchsmuster

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten gross -8., mit 1 lithogr. Tafel.
Preis 4 ℳ.

R. FRIEDLAENDER & SOHN, BERLIN, NW., Carlstr. 11.

Lager-Cataloge:

Chemie: No. 412, 413, 414.

No. 412. Chemie I. Reine Chemie. Geschichte. Alchemie. Zeitschriften. Vermischtes. Lehrbücher. Mineralogische Chemie. Physikal. Chemie.

No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie. Physiologische Chemie. Agricultur-Chemie. Pharmacie. Nahrungsmittel. Wasser. Luft.

No. 414. Chemie III. Chemische Technologie. Explosivstoffe. Oele. Farben. Glas. Papier. Metallurgie. Zucker. Gährungs-Chemie.

Auf Verlangen werden diese Cataloge gratis und franco gesandt.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Carlstr. 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.

Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.

Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: J. Leschinski, Berlin.

Nr. 13. S. 753—800. 1901. Bd. II.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen chemischen Gesellschaft.
Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt
in Leipzig, Gustav-Adolfstrasse 14, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren:
Prof. Dr. G. Bodländer in Braunschweig. — Ing.-Chemiker P. Dauge in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Prof. Dr. E. Fromm in Freiburg i. B. — J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Leipzig. — Dr. A. Hesse in Leipzig. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. Mach in Marburg. — Dr. Th. Posner in Greifswald. — Dr. B. Prager in Berlin. — Prof. Dr. B. Proskauer in Berlin. — Dr. Rassow in Leipzig. — Dr. Roth in Breslau. — Dr. O. Ruff in Berlin. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Prof. Dr. M. Siegfried in Leipzig. — Dr. v. Soden in Leipzig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

72. Jahrgang (5. Folge. 5. Jahrgang) 1901. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt: Allgemeine und physikalische Chemie. G. G. Longinescu, Beobachtungen über den Siedepunkt einiger organischer Flüssigkeiten 753. — O. Boudouard, Unterss. über die chemischen Gleichgewichte 754. — Gilbert N. Lewis, Das Gesetz physikochemischer Vorgänge 754. — F. A. H. Schreinemakers, Dampfdrucke ternärer Gemische 755. — James Locke, Über das periodische System und die Eigenschaften anorganischer Verbb. 755. — Louis Kahlenberg, Die Theorie der elektrolytischen Dissociation im Lichte neuer Erfahrungen 757. — Paul Saurel, Über die Verallgemeinerung der Clapeyron'schen Gleichung 758; Über die Phasenregel 758.

Anorganische Chemie. O. Tietze, Krystallographische Unterss. einiger neuer chemischer Verbb. 758. — Walther Hempel, Über Kohlenoxysulfid 759. — V. C. Butzureanu, Zur Darstellung der Metakieselsäure 759. — J. A. Erving u. W. Rosenhain, Die krystalline Struktur der Metalle 759. — Pietro Spica, Angebliche Veränderung der Eigenschaften des Aluminiums 760. — E. Heyn, Die Umwandlung des Kleingefüges bei Eisen und Kupfer etc. 760. — M. G. Levi, Basische Energie des Silberoxyds in Lösung 761. — Ed. Defacqz und M. Guichard, Bestimmung der spezifischen Wärme von Wolfram und Molybdän 761.

Organische Chemie. O. Tietze, Krystallographische Unterss. neuer (organischer) Verbb. 762. — Anton Lederer, Über Einwirkung von Bariumhydroxyd und von Natrium auf einige Aldehyde 762. — Hugo Rosinger, Über Kondensationsprodukte des Isovaleraldehyds 763. — Julius Roesler, Kondensation von α-Oxyisobutyraldehyd mit Acetaldehyd 763. — G. Wyrouboff, Über das Rubidiumracemat 764. — C. Martinotti und L. Cornelio, Eisen- und Eisenammoniumcitrat 764. — C. Ulpiani, Optische Aktivität des Lecithins 764. — G. Lunge, Unterss. über Nitrocellulose 764. — Henry B. Wheeler und Treat B. Johnson, Über Acetyl- und Benzoylimidodithiokohlensäureester 764. — W. R. Orndorff u. E. D. Thebaud, Über die beiden Modifikationen des Benzol-4-azoresorcins etc. 767. — W. O. Rabe, Physikalische Isomerie des Thallopikrats 768. — E. Bresina, Alkylierung des Oxyhydrochinons 768. — Otto Hönigschmid, Über Tetrahydrodiphenylenoxyd 769. — Enrico Rimini, Neue Reaktion der Aldehyde 770. — F. Angelico und S. Fanara, Unterss. über die Nitrohydroxylaminsäure 770. — Everhart P. Harding und Lillian Cohen, Darstellung von 2,5-Dimethylbenzaldehyd etc. 772. — G. Mazzara, Ein-

wirkung von Sulfurylchlorid auf den Methylester der Protokatechusäure etc. 772. — Carl Rundqvist, Über die Kaffeegerbsäure 773. — J. Herzig u. P. Wengraf, Zur Kenntnis der Carbinolverbb. des Triphenylmethans etc. 774. — Max Bamberger u. Arthur Praetorius, Autoxydationsprodukte des Anthragallols 775. — W. R. Orndorff u. C. E. Brewer, Die Konstitution des Galleïns und Cöruleïns 775. — F. Angelico u. E. Calvello, Über die β-Nitrosopyrrole 778. — Wilhelm Vaubel, Molekulargröße des Indigblaues etc. 779. — Hans Meyer, Über Esterbildung bei Pyridincarbonsäuren 779. — R. Tscherne, Über Kondensationen des Isonikotinsäureesters 780. — Ernst Schmidt, Über Papaveraceenalkaloide 781. — Richard Fischer, Alkaloide von Sanguinaria canadensis 781; Alkaloide von Eschscholtzia californica 782; Alkaloide von Glaucium luteum 782. — M. Wintgen, Alkaloide von Chelidonium majus 783. — Adolf Jolles, Zur Kenntnis der Eiweißkörper 784.

Physiologische Chemie. Fr. Kutscher und J. Seemann, Zur Kenntnis der Verdauung im Dünndarm 784. — E. Meissl und Wilhelm Bersch, Unterss. über den Stoffwechsel des Schweines bei Fütterung mit Zucker, Stärke und Melasse 784.

Gärungschemie und Bakteriologie. F. A. F. C. Went, Monilia sitophila (Mont.) Sacc., ein technischer Pilz Javas 785. — Herr, Ein Beitrag zur Verbreitung säurefester Bacillen 785. — M. W. Beijerinck, Über oligonitrophile Mikroben 785. — Max Mosse und Kurt Tauts, Unterss. über Berberin 786.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie. Kruse, Hygienische Beurteilung des Thalsperrenwassers 786. — Max Gruber und Max Hamburg, Gutachten des k. k. Sanitätsrats über das Desinfektions- und Desodoritationsmittel Sanatolyn 787. — Herr, Das Pasteurisieren des Rahms als Schutz gegen die Verbreitung der Tuberkulose durch Butter 787. — F. Herr und M. Beninde, Unterss. über das Vorkommen von Tuberkelbacillen in der Butter 788.

Medizinische Chemie. E. Debuchy, Über Katgut 788. — Robert Koch, Die Bekämpfung der Tuberkulose etc. 788.

Mineralogische und geologische Chemie. O. Bütschli, Unterss. über die Mikrostruktur künstlicher und natürlicher Kieselsäuregallerten 789. — V. C. Butzureanu, Analyse einiger Pyrite 789; Über ein neues Lager von Gipskrystallen 790. — P. Jeremejeff, Die Resultate der Unterss. kleiner Diamantkrystalle von Transvaal 790. — J. Samojloff, Turjit etc. 790. — W. Tarassenko, Materialien zur Beurteilung des chemischen Baues der Kalknatronplagioklase 791. — P. Zemjatschensky, Smaragd und Beryll der uralischen Smaragdgruben 792. — Prášil, Der Erzbergbau etc. 792. — Van Bemmelen, Zwei neue Fundorte von Raseneisenstein in und unter Moor 793. — M. Sidorenko, Über die krystallinische Form der in Odessa am 30. Mai (11. Juni) 1899 gefallenen Hagelkörner 793.

Analytische Chemie. Carlo Montanari, Schnelle Bestimmung der Nitrate in Böden 793. — Hugo Ditz, Bestimmung des Chlorats in den elektrolytischen Bleichlaugen etc. 794. — Zöpfchen, Über Verwendung von Goochtiegeln zur Kaliumbestimmung mittels Platinchlorids 794. — Lily Gavit Kollock u. Edgar F. Smith, Die Anwendung der elektrolytischen Methode auf Uran 795. — C. Roscoe Spare und Edgar F. Smith, Die elektrolytische Trennung des Quecksilbers vom Kupfer 795.

Patente 795.

Namenregister.

Angelico, F. 770. 778.
Bamberger, M. 775.
Beijerinck, M. W. 785.
Bemmelen, Van 793.
Beninde, M. 788.
Bersch, W. 784.
Boudouard, O. 754.
Brewer, C. E. 775.
Bresina, E. 768.
Bütschli, O. 789.
Butzureanu, V. C. 759. 789. 790.
Calvello, E. 778.
Cohen, L. 772.
Cornelio, L. 764.
Debuchy, E. 788.
Defacqz, E. 761.
Ditz, H. 794.
Erving, J. A. 759.
Fanara, S. 770.
Fischer, R. 781. 782.
Gruber, M. 787.
Guichard, M. 761.
Hall, R. D. 757.
Hamburg, M. 787.
Harding, E. P. 772.
Hempel, W. 759.
Herr, F. 785. 787. 788.
Herzig, J. 774.
Heyn, E. 760.
Hönigschmid, O. 769.
Jeremejeff, P. 790.
Johnson, T. B. 764.
Jolles, A. 784.
Kahlenberg, L. 757.
Koch, A. A. 757.
Koch, R. 788.
Kollock, L. G. 795.
Kruse 786.
Kutscher, F. 784.
Lederer, A. 762.
Levi, M. G. 761.
Lewis, G. N. 754.
Locke, J. 755.
Longinescu, G. G. 753.
Lunge, G. 764.
Martinotti, C. 764.
Mazzara, G. 772.
Meissl, E. 784.
Meyer, H. 779.
Montanari, C. 793.
Mosse, M. 786.
Orndorff, W. R. 767. 775.
Praetorius, A. 775.
Prášil 792.
Rabe, W. O. 768.
Rimini, E. 770.
Roesler, J. 763.
Rosenhain, W. 759.
Rosinger, H. 763.
Rundqvist, C. 773.
Samojloff, J. 790.
Saurel, P. 758.
Schmidt, E. 781.
Schreinemakers, F. A. H. 755.
Seemann, J. 784.
Sidorenko, M. 793.
Smith, E. F. 795.
Spare, C. R. 795.
Spica, P. 760.
Tarassenko, W. 791.
Tauts, K. 786.
Thebaud, E. D. 767.
Tietze, O. 758. 762.
Tscherne, R. 780.
Ulpiani, C. 764.
Vaubel, W. 779.
Wengraf, P. 774.
Went, F. A. F. C. 785.
Wheeler, H. L. 764.
Wintgen, M. 783.
Wyrouboff, G. 764.
Zemjatschensky, P. 792.
Zöpfchen 794.

Chemisches Central-Blatt.

1901 Band II. Nr. 13. 25. September.

Allgemeine und physikalische Chemie.

G. G. Longinescu, *Beobachtungen über den Siedepunkt einiger organischer Flüssigkeiten.* KOPP hat gezeigt, dafs in homologen Reihen der Kp. proportional dem Atomzuwachs steigt, sodann SCHROEDER, dafs innerhalb einer Reihe der Kp. noch von der Atomgruppierung abhängig ist. Vf. will diese beiden Funktionen des Kp.'s zahlenmäfsig zum Ausdruck bringen. Er rechnet die Temperaturen vom absoluten Nullpunkt ab. Vf. unterscheidet vier Gruppen. In der ersten Gruppe sind in der Einheit des Volums annähernd gleichviel Moleküle und in den Molekülen gleichviel Atome vorhanden. Bei dieser Gruppe ist das Verhältnis der absoluten Kpp. gleich dem der Molekulargewichte mit einer Abweichung von 0,02—0,07. Z. B. Benzylalkohol C_7H_8O : Diäthylaceton $C_6H_{10}O$ = 108 : 86 = 1,25. Die DD. = 1,062 : C 829 = 1,28, die absoluten Kpp. = 497 : 377 = 1,27. Ggw. von N, S, Si, B, Bi und Hg in den organischen Verbb. hat auf diese Regel keinen merklichen Einflufs. In der zweiten Gruppe ist bei gleicher Menge von Molekülen die Zahl der Atome in den Molekülen nicht gleich. Hier verhalten sich die absoluten Kpp. wie die Molekulargewichte mal der Quadratwurzel aus dem Verhältnis der Atomzahlen. Die dritte Gruppe hat ungleiche Zahl Moleküle in der Einheit des Volums der Fl., aber gleiche Anzahl Atome in den Molekülen. Die absoluten Kpp. verhalten sich wie die DD. Ist auch die Anzahl der Atome in den Molekülen verschieden, so ist das Verhältnis der absoluten Kpp. gleich dem der DD. mal der Quadratwurzel aus dem Verhältnis der Atomzahlen.

Bezeichnet man mit T u. T' die absoluten Kpp., mit M u. M' die Molekulargewichte, mit N u. N' die Zahl der Moleküle in der Einheit des Volums und mit n u. n' die Zahl der Atome in den Molekülen, so ist der allgemeine Ausdruck für die angegebenen Regeln:

$$\frac{T}{T'} = \frac{M}{M'} \cdot \frac{N}{N'} \sqrt{\frac{n}{n'}}.$$

Da die D. = nM ist, so sind auch die beiden letztbesprochenen Fälle in dieser Formel inbegriffen.

Aus dieser Formel ergiebt sich z. B., dafs Isomere trotz des gleichen Molekulargewichts verschiedene Kpp. haben müssen, und von ihnen die dichteren höher sieden. Ferner, dafs die LINNEMANN'sche Regel, nach welcher von metameren Estern diejenigen mit mehr Kohlenstoffatomen im Alkoholradikal höher sieden sollen, nicht allgemeingültig sein kann. In gewissen Fällen zeigen sich etwas gröfsere Abweichungen, meist in den niedrigsten Gliedern einer Reihe. Alsdann handelt es sich um sekundäre Verkettungen der Moleküle unter sich gemäfs der VAN'T HOFF'schen Theorie. So treten AA. und SS. zu gröfseren Molekülkomplexen zusammen u. beeinflussen dadurch den Kp. Schliefslich ergiebt sich, dafs nach der kinetischen Theorie der Gase $\frac{T}{T'} = \frac{M}{M'} \cdot \frac{V'^2}{V^2}$ ist, beim Vergleichen dieser Formel mit der oben gegebenen, dafs die Geschwindigkeit der Moleküle am Kp. abhängt von der

Zahl der Atome in dem Molekül und der Zahl der Moleküle in der Einheit des Volums. Fünf Tabellen dienen zur Demonstration des Vorgetragenen. (Annales scientifiques de l'université de Jassy 1. 359—71. März.) Woy.

O. Boudouard, *Untersuchungen über die chemischen Gleichgewichte.* Die Arbeit ist ein zusammenfassender Bericht über eine Reihe von Unterss., welche Vf. in den C. r. d. l'Acad. des sciences und im Bull. Soc. Chim. Paris mitgeteilt hat, und über welche früher bereits im wesentlichen berichtet worden ist (vgl. C. **99**. I. **406**. 556. 916. 962; II. 10. 244. 516; **1900**. I. 452. 749 und **1901**. I. 244. 771. 875. 1350). Diese früheren Unterss. werden noch ergänzt durch eine Reihe von praktischen Anwendungen der umkehrbaren Rk.: $2CO \rightleftarrows CO_2 + C$ auf die Erscheinungen beim Verbrennen der Kohlen, die Rkk. in den Hochöfen, Schmelzöfen und Kalköfen und auf die reduzierende Einw. der Kohle auf Metallverbb. (vgl. C. **1901** I. 875). Die Kenntnis der Konstante —21,4 (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 1204; C. **1901**. I. 244) gestattet die Bestimmung der CO_2 und des CO bei einer bestimmten Temperatur in einem Gasgemisch, welches bei der Einw. von CO_2 auf Kohle oder bei der Einw. der Luft auf Kohle entsteht. Praktisch entsteht bei Temperaturen unter 450° kein Kohlenoxyd, bei Temperaturen über 950° ist die *Umwandlung der Kohlensäure in Kohlenoxyd* eine vollständige. (Ann. Chim. Phys. [7] **24**. 5—85. Sept.) Hesse.

Gilbert N. Lewis, *Das Gesetz physiko-chemischer Vorgänge.* Der Vf. hat die Unters. mit der Absicht begonnen, den gröfseren Teil der aus den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik und aus empirischen Gesetzen abgeleiteten Formeln daraufhin zu prüfen, ob sie durch genau abgeleitete ersetzt werden können. Der Vorteil würde in der Erreichung einer grofsen Vereinfachung bestehen. Seinen Deduktionen legt der Vf. die beiden Hauptsätze der Thermodynamik, das Gasgesetz $Pv = RT$ und das entsprechende für verd. Lsgg. zu Grunde. Für die aus der Gleichung von Clausius:

$$dp/dT = Q/(v_1 - v_2)T$$

durch Vernachlässigung von v_2 neben v_1 und unter der Voraussetzung der Gültigkeit des Gasgesetzes für den Dampf abgeleitete vereinfachte Formel giebt der Vf. eine strenge Begründung. — Gleichungen von derselben Form und Einfachheit wie die angenäherten, lassen sich auch mit Hilfe einer neuen Gröfse herleiten, die der Vf. Fugazität nennt. Die Fugazität ψ eines vollkommenen Gases ist seinem Drucke und die einer vollkommenen Lösung dem osmotischen Drucke multipliziert mit dem Verteilungskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung gleich. Die exakten Gleichungen ergeben sich, wenn in die näherungsweise gültigen für den Dampfdruck die Fugazität eingesetzt wird. Für den Einflufs des Druckes und der Temperatur auf die Fugazität ergeben sich Beziehungen von übereinstimmender Form; es läfst sich schliefslich zeigen, dafs diese Beziehung nicht auf die beiden erwähnten (Wärme- und Volum-)Energien beschränkt ist. Vielmehr lassen sich für die verschiedenen Energien Beziehungen ableiten, die die Abhängigkeit der Fugazität von der entsprechenden Intensitätsgröfse der Energie in übereinstimmender Form zum Ausdruck bringen. Die Gleichung:

$$(dRTln\psi / dI)_{T,I''} = H$$

(I ist Intensitäts-, H die Kapazitätsgröfse) bezeichnet der Vf. als das allgemeine Gesetz physiko-chemischer Vorgänge. Die Betrachtungen dehnt der Vf. noch im einzelnen auf den Einflufs der Oberflächenspannung und des elektrischen Potentials auf die Fugazität aus. Für die Bestimmung der letzteren aus dem Dampfdrucke giebt der Vf. eine Methode an, die in der Integration der genauesten empirischen Gleichung eines Gases zwischen dem betreffenden Drucke und dem Drucke Null

besteht. — Die obige Gleichung ist mit Bezug auf die Wärmeenergie nur erfüllt, wenn an Stelle der Entropie eine einfachere Funktion eingeführt wird, die für vollkommene Gase gleich der Entropie ist. In einer späteren Abhandlung wird der Vf. die für Systeme mit einem chemischen Stoff geltenden Gesetze an Gemischen studieren. (Z. physik. Ch. 3. 205—26. 22/8.) Böttger.

F. A. H. Schreinemakers, *Dampfdrucke ternärer Gemische.* Theoretischer Teil: Fünfte Abhandlung. Der Vf. behandelt die Beziehung zwischen Dampfdruck und der Zus. eines Systems, in welchem drei Schichten auftreten können. Danach lassen sich die Erscheinungen bei der Dest. beurteilen. Bei der Dest. verhalten sich diese in gewisser Hinsicht wie ein reiner Stoff. Solange nämlich in der Retorte die drei Schichten noch vorhanden sind, bleibt bei konstanter Temperatur der Druck und bei konstantem Druck die Temperatur ungeändert und ebenso die Zus. des gebildeten Dampfes. Der weitere Verlauf hängt von den beiden Schichten ab, die nach dem Verschwinden der dritten übrig bleiben, und erfolgt nach der Verdampfungskurve eines der drei Dreiphasensysteme. Besonders werden noch die Fälle erörtert, daſs aus zwei Schichten die dritte Schicht und Dampf, resp. aus einer Schicht die beiden anderen und Dampf entstehen können. — IV. Einfluſs von Fremdkörpern auf den Dampfdruck oder Siedepunkt binärer Gemenge. Der Vf. giebt die Ableitung für folgende Sätze: Die Dampfdruckserhöhung oder -erniedrigung eines binären Gemisches ist bei Zusatz einer dritten Komponente nicht allein von der Verteilung dieser, zwischen Fl. und Dampf, abhängig. So kann z. B. Dampfdruckerhöhung eintreten, wenn man nach Analogie bei reinen Stoffen aus der Verteilung der hinzugefügten neuen Komponente zwischen Fl. u. Dampf Erniedrigung des Dampfdruckes erwarten sollte. Dagegen zeigen binäre Gemische mit einem Maximum oder Minimum des Dampfdruckes das Verhalten einheitlicher Stoffe bei Zusatz eines neuen Stoffes. Die Sätze für die Änderung des Dampfdruckes bei konstanter Temperatur gelten auch für die Änderung des Kp. bei bestimmtem Drucke. Ein Fall, in welchem z. B. nicht die erwartete Kp.-Erhöhung eintritt, findet statt, wenn Na_2CO_3 zu Gemischen von W. u. A. gegeben wird, deren Alkoholgehalt einen bestimmten Wert nicht überschreitet. Für den Zusatz eines dritten Stoffes zu einem binären Gemenge ergiebt sich im allgemeinen: Wenn man bei konstantem Druck zu einem aus zwei Schichten bestehenden Gemisch einen neuen Stoff hinzufügt, welcher nicht im Dampf auftritt, so wird allein dann Siedepunkserniedrigung eintreten können, wenn eine der Schichten eine solche Zus. hat, daſs aus ihr der Dampf nebst der anderen Schicht gebildet werden kann, und wenn der neue Stoff in dieser letzteren Schicht weit löslicher ist als in der einen Schicht. Wird fortgesetzt. (Z. physik. Ch. 38. 227—55. 22/8. Leiden. Anorgan.-chem. Lab. d. Univ.) Böttger.

James Locke, *Über das periodische System und die Eigenschaften anorganischer Verbindungen.* II. *Abstufungen in den Eigenschaften der Alaune.* Vf. hat schon früher (Amer. Chem. J. 20. 581; C. 98. II. 573) die Ansicht ausgesprochen, daſs bei der Vergleichung der einzelnen Elemente der Charakter ihrer Verbb. mehr berücksichtigt werden muſs, und daſs, besonders wenn mehrere Oxydationsstufen existieren, die Eigenschaften der Verbb. einer jeden Stufe durch das periodische System keine genügende Erklärung finden. Um ein Element in einem bestimmten Oxydationsgrade zu charakterisieren, ist es vor allem nötig, die physikalischen Eigenschaften seiner Verbb. zu bestimmen u. mit den entsprechenden Salzen anderer Elemente gleicher Wertigkeit zu vergleichen. Nur so läſst sich, wie Vf. meint, die Frage der chemischen Analogie entscheiden, und nicht, wie es häufig geschieht, durch Herbeiziehung teils unwesentlicher, teils unter ein anderes Gebiet fallender Eigenschaften.

Nach diesen Grundsätzen hat Vf. die Gruppe der Alaune vergleichend auf Löslichkeit und F. der einzelnen Glieder untersucht. Ausgeschlossen blieben die Salze der substituierten Amine und des Thalliums.

Löslichkeit in Wasser bei 25°. Die folgende Tabelle enthält die Löslichkeit der Alaune, ausgedrückt in Grammen Salz pro Liter W. Die Natriumalaune eignen sich ihrer grofsen Löslichkeit wegen nicht zu genauen Bestimmungen.

M^{III}		M^{I} = Na	K	NH_4	Tl	Rb	Cs
Al	Wasserfreies Salz .	—	72,3	91,9	75	18,1	4,7
	Wasserhaltiges Salz	—	138,4	191,9	117,8	31,5	7 6
Vd	Wasserfreies Salz .	—	—	316,0	256	57,9	7,7
	Wasserhaltiges Salz	—	—	785	433,1	99,3	13,1
Cr	Wasserfreies Salz .	—	125,1	107,8	104,8	25,7	5,7
	Wasserhaltiges Salz	—	243,9	212,1	163,8	43,4	9,4
Fe	Wasserfreies Salz .	Existiert nicht	Zers. sich mit W.	441,5	361,5	97,4	17,1
	Wasserhaltiges Salz	—	—	1244	646	169,8	27,2
In	Wasserfreies Salz .	Existieren nicht		—	—	—	75,7
	Wasserhaltiges Salz			—	—	—	117,3

Die Tabelle zeigt, dafs die Löslichkeit der Alaune eines dreiwertigen Metalls mit steigendem Atomgewicht der Alkalimetalle abnimmt, und dafs die Löslichkeit der Alaune der dreiwertigen Metalle mit einem gegebenen einwertigen Metall von Al zu In, also mit steigendem Atomgewicht, zunimmt. Ausnahmen aber bilden im ersten Fall die Thallo-, im zweiten die Chromverbb. Und wenn man die Löslichkeit der Alaune, ausgedrückt in Grammmolekülen wasserfreien Salzes pro Liter, graphisch darstellt, einmal als Funktionen der Atomgewichte der einwertigen u. ein andermal als solche der dreiwertigen Metalle, so sieht man deutlich, dafs man die Eigenschaften der Verbb. nicht als eine Funktion der Atomgewichte der Elemente darstellen kann. Das zeigt sich hier auch darin, dafs derselbe Grund, welcher die Eigenschaften der nur Metalle enthaltenden Alaune bestimmt, auch für die Salze des Ammoniums zutrifft, welches kein Atomgewicht besitzt. Dagegen zeigen vergleichende Zusammenstellungen, dafs zwischen dem Molekularvolum der Alaune und ihrer Löslichkeit ein naher Zusammenhang existiert.

Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen. Die Löslichkeitsbestimmungen von 25—40° liefsen keinen bestimmten Zusammenhang zwischen den verschiedenen Alaunen mit Rücksicht auf die einwertigen Metalle erkennen. Es zeigte sich nur, dafs, je löslicher der Alaun eines bestimmten einwertigen Metalls bei 25° ist, um so schneller die Löslichkeit mit der Temperatur anwächst.

Schmelzpunkte. Die Bestimmung der FF. erlaubte, auch die Alaune des Kobalts, die Rubidium-Indium-, Kalium-Vanadium- und Kalium-Eisenverbb. in die Unters. einzuziehen. Neu dargestellt wurden *Rubidiumkobaltalaun*, $RbCo(SO_4)_2 + 12H_2O$, und *Cäsiumkobaltalaun*, $CsCo(SO_4)_2 + 12H_2O$, durch elektrolytische Oxydation des Kobaltosulfats und Hinzufügung des entsprechenden Alkalisalzes. Beide Verbb. bilden mkr. Oktaëder u. zers. sich bald beim Stehen unter Sauerstoffverlust. Die folgende Tabelle giebt die FF. der untersuchten Alaune. Natrium-Chrom- und Cäsium-Indiumalaune gaben keine genügenden Resultate.

	M^{III} = Al	V	Cr	Fe	Co	In
M^{I} = Na. . . .	63°	9°	—	—	—	—
K	91°	20°	89°	28°	—	—
Tl	91°	48°	92°	37°	—	—
NH_4 . . .	95°	45°	94°	40°	—	36°
Rb. . . .	109°	64°	107°	53°	47°	42°
Cs	122°	82°	116°	71°	63°	—

Die Reihenfolge der Metalle ist mit geringen Ausnahmen, welche vielleicht durch Verunreinigungen bewirkt sind, dieselbe, wie in der Tabelle der Löslichkeit. Die graphische Darst. zeigt auch hier vollkommene Unregelmäſsigkeit des Verhaltens bei den Chromverbb., so daſs man die FF. der Alaune nicht als eine Funktion der Atomgewichte der Elemente betrachten kann, wenn man nicht annehmen will, daſs die Chromalaune allein eine Ausnahme eines sonst gültigen Naturgesetzes bilden. (Amer. Chem. J. **26**. 166—85. 30/8. Sheffield Laboratory of Yale University.)

Fahrenhorst.

Louis Kahlenberg, *Die Theorie der elektrolytischen Dissociation im Lichte neuer Erfahrungen.* Die in zahlreichen Beispielen an nichtwässerigen Lsgg. beobachteten Abweichungen von dem Zusammenhang der Eigenschaft, den elektrischen Strom zu leiten, mit den abnormen aus Gefrier-, resp. Siedepunktsbestimmungen abgeleiteten Molekulargewichten, der bestehen sollte, wenn die die Erscheinungen bei wss. Lsg. zusammenfassende Theorie der elektrolytischen Dissociation auch auf erstere ausgedehnt werden darf, haben den Vf. zu einer experimentellen Prüfung der Grundlagen dieser Theorie an wss. Lsgg. in Gemeinschaft mit **Arthur A. Koch** u. **Roy D. Hall** geführt. Zu diesem Zwecke untersuchte Vf. die Leitfähigkeit der Lsgg. folgender Stoffe: NaCl, KCl, KJ, $KClO_3$, $NaNO_3$, KNO_3, $AgNO_3$, $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $MnSO_4$, $CdSO_4$, $NiSO_4$, $CoSO_4$, $FeSO_4$ und $CuSO_4$ bei 0° und den Verdünnungen $v = {}^1/_4$—8192, sowie auſser von der Mehrzahl dieser von $MgCl_2$, $BaCl_2$, $HgCl_2$ bei 95° und den Verdünnungen $v = {}^1/_4$—2048. Andererseits wurde durch Gefrier- und Siedepunktsbestimmungen der Einfluſs der Konzentration des gelösten Stoffes auf das Molekulargewicht bestimmt. Wenn die abnormen Molekulargewichte und die Leitfähigkeit für den elektrischen Strom mit der Dissociation in Zusammenhang stehen, so müssen die aus beiden Versuchsreihen berechneten Dissociationsgrade innerhalb der durch die Versuchsfehler der Methode gegebenen Grenzen übereinstimmen. Bei nur qualitativer Übereinstimmung ist wenigstens eine gleichsinnige Änderung, bei zunehmender Verdünnung Zunahme der äquivalenten Leitfähigkeit und Abnahme des Molekulargewichts zu erwarten.

Die Messungen des Leitvermögens entsprechen dieser Erwartung in den erwähnten Fällen. Dagegen zeigen sich bei den Gefrierpunktsbestimmungen zum Teil recht erhebliche Ausnahmen. NaCl zeigt bei kleinen Konzentrationen gute Übereinstimmung der Dissociationsgrade, bei höheren nimmt die Dissociation nach den Leitfähigkeitsmessungen mehr zu, als nach den kryoskopischen Beobachtungen. $MgSO_4$ zeigt recht erhebliche Unterschiede der Dissociationsgrade, besonders für konzentriertere Lsgg. Dies trifft auch für die anderen Sulfate zu, die weiterhin die Eigentümlichkeit mehr oder weniger ausgesprochen zeigen, daſs von kleinen zu groſsen Konzentrationen gehend, das Molekulargewicht ein Maximum durchläuft. Nach der Siedemethode zeigt NaCl mit zunehmender Konzentration abnehmende Werte des Molekulargewichts, die bei Lsgg. über 15% unter die Hälfte des berechneten Wertes sinken. Ganz analog verhalten sich KCl, KBr und KJ. Die Molekulargewichte von $BaCl_2$ und $MgCl_2$ nehmen ebenfalls ab bei zunehmender Konzentration und sinken für das letztere unter den dritten Teil des der Formel entsprechenden Wertes. Die für

$HgCl_2$ gefundenen liegen für Lsgg., die 3,341—52,59 g in 100 g W. enthielten, zwischen 310,1—423,1. Für $KClO_3$ wurde qualitative und für KNO_3 und $AgNO_3$ quantitative Bestätigung der Theorie gefunden, die Übereinstimmung war bei den Verss. nach der Siedemethode besser, als bei denen nach der Gefriermethode. Die Sulfate zeigen ein ähnliches Verhalten wie nach den Gefrierpunktsbestimmungen; die kleinsten Werte liegen jedoch meistens schon über den berechneten Molekulargewichten. Das Maximum ist viel deutlicher. Die mit Borsäure und Rohrzucker ausgeführten Bestimmungen ergaben für erstere fast konstante Werte, dagegen schwanken für Rohrzucker in Lsg. die 20,75, resp. 289,4 g in 100 g W. enthielten, die Werte zwischen 360 und 212.

In der an diese Angaben geknüpften Diskussion legt der Vf. dar, daſs die ARRHENIUS'sche Theorie nicht ausreichend sei, um diese Beobachtungen zu umfassen, indem er als weitere Stützpunkte für seine Ansicht physiologische (The Journ. of Physical Chem. **4**. 83; C. **1900**. I. 750) u. thermochemische Beobachtungen, die Abweichung der starken Elektrolyte vom Verdünnungsgesetz und schlieſslich den noch unaufgeklärten Zusammenhang zwischen dem Dissociationsvermögen und der Dielektrizitätskonstante heranzieht. Ein wichtiger Punkt, der bei den gezogenen Analogien zwischen dem Lösungs- und Verdampfungsvorgang nicht in Betracht gezogen ist, sei die von dem Lösungsmittel auf den zu lösenden Stoff ausgeübte Wirkung, welche die Ursache des sogenannten osmotischen Druckes sei. Der Vf. bemerkt am Schlusse seiner Abhandlung: Über die Beziehung zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel, die erfüllt sein muſs, damit die Lsg. den elektrischen Strom leitet, sind wir noch ebenso im Unklaren, wie wir nicht wissen, warum gewisse feste Stoffe Leiter sind und andere nicht. Das Wesen der elektrischen Leitfähigkeit von Lsgg. u. Metallen ist im Grunde schlieſslich nicht so verschieden, wie häufig angenommen wird. (The Journ. of Physical Chem. **5**. 339—92. Juni. [Mai.] Madison. Laboratory of Physical Chemistry.) BÖTTGER.

Paul Saurel, *Über die Verallgemeinerung der Clapeyron'schen Gleichung.* Der Vf. giebt einen Beweis für die Anwendbarkeit dieser Gleichung auf indifferente Punkte (Indifferente Punkte sind solche, welche — entsprechend den Gleichgewichtszuständen eines monovarianten Systems — eine stetige Reihe bilden.) bi- und multivarianter Systeme. (The Journ. of Physical Chem. **5**. 393—400. Juni. [5/3.] New-York.) BÖTTGER.

Paul Saurel, *Über die Phasenregel.* Der Vf. zeigt, daſs der von WIND (Z. physik. Ch. **31**. 390; C. **1900**. I. 325) gegebene Beweis für die Phasenregel ein besonderer Weg zur Bestimmung der Gleichgewichtsbedingungen nach dem Vf. (The Journ. of Physical Chem. **5**. 31; C. **1901**. I. 661) ist. (The Journ. of Physical Chem. **5**. 401—3. Juni. [2/4.] New-York.) BÖTTGER.

Anorganische Chemie.

O. Tietze, *Krystallographische Untersuchungen einiger neuer chemischer Verbindungen.* (Darsteller: ROSENHEIM, MEYER, STEINHÄUSER). Die fünf isomorphen Körper krystallisieren tetragonal-sphenoidisch-hemiëdrisch aus wss. Lsgg. F. kann nicht angegeben werden, da schon bei gewöhnlicher Temperatur, sofort aber bei über 100° Zers. ohne Schmelzung eintritt. 1. $CuCl \cdot NH_4Cl \cdot 4(NH_4)_2S_2O_3$, a : c = 1 : 0,631327, mittlere negative Doppelbrechung. — 2. $AgCl \cdot NH_4Cl \cdot 4(NH_4)_2S_2O_3$, a : c = 1 : 0,635596, mittlere negative Doppelbrechung. — 3. $CuBr \cdot NH_4Br \cdot 4(NH_4)_2S_2O_3$, a : c = 1 : 0,638298, mittlere negative Doppelbrechung. — 4. $AgBr \cdot NH_4Br \cdot 4(NH_4)_2S_2O_3$, a : c = 1 : 0,629455, mittlere negative Doppelbrechung. — 5. $CuJ \cdot NH_4J \cdot 4(NH_4)_2S_2O_3$, a : c = 1 : 0,634146, gleichfalls mittlere negative Doppelbrechung. (N. Jahrb. f. Mineral. **1901**. II. 105—11.) HAZARD.

Walther Hempel, *Über Kohlenoxysulfid.* COS dürfte zu den verbreitetsten vorkommenden Gasen gehören, jedoch fehlen quantitative Bestimmungen dieses Gases völlig. Nach KLASON, der J. pr. Chem. [N. F.] **36.** 64 Darst. u. Eigenschaften des Gases beschrieben hat, werden 2080 g konz. reine Schwefelsäure mit 1000 ccm W. verd., nach dem Abkühlen 200 ccm einer gesättigten Rhodanammonlsg., 138 g Rhodanammon enthaltend, zugegeben u. nicht über 42° erhitzt. Das Rohgas wird durch zwei Waschflaschen mit Ätzkalilsg. (1 KOH : 2 W.), eine Flasche mit konz. Schwefelsäure und schliefslich durch etwas Triäthylphosphin geleitet. Vf. verwendet dafür eine Mischung von 1 Tl. Triäthylphosphin, 9 Tln. Pyridin und 10 Tln. Nitrobenzol. Die Dämpfe dieser Fll. werden durch Abkühlung auf —10 bis 20° entfernt und das Gas schliefslich mittels fester CO_2 und Ä. verflüssigt.

Das reine Kohlenoxysulfid hat einen ganz schwachen Geruch, es wirkt stark auf das Nervensystem. Schon nach dem Einatmen geringer Quantitäten bekommt man einen eingenommenen Kopf. Eine Maus starb nach kurzer Zeit in dem stark verd. Gas, das Blut derselben zeigte jedoch nicht die für Kohlenoxydgas charakteristische Abänderung der Absorptionsstreifen. Kritische Temperatur 105°, kritischer Druck 63 kg pro Quadratzentimeter. 1 g COS gab 1930 Kalorien, diese Zahl kann aber nur als ein für praktische Zwecke verwendbarer Annäherungswert angesehen werden. 1 ccm W. löst bei 13,5° u. 756 mm Barometerstand 0,8 ccm COS. Von einer Lsg. von 1 Tl. KOH in 2 Tln. W. mit dem gleichen Volum A. versetzt, löst 1 ccm 72 ccm COS. 1 ccm einer salzsauren $CuCl_2$-Lsg. absorbiert etwa 0,2 ccm COS. Mischungen von Luft und Kohlenoxydsulfid sind noch explosiv, wenn in 100 Vol. der Mischung zwischen 11,9 und 28,5°/₀ Kohlenoxysulfid enthalten sind.

In einem Gemisch von Luft u. COS ist letzteres durch Verbrennung quantitativ bestimmbar. Die Kontraktion nach Absorption der gebildeten SO_2 und CO_2 durch KOH ist das $2^1/_2$-fache des vorhandenen COS. In Gemischen mit H_2S u. CO_2 wird H_2S durch saure $CuSO_4$-Lsg. absorbiert, COS durch Glühen in CO u. S zers., das CO durch salzsaure $CuCl_2$-Lsg. und schliefslich CO_2 durch KOH absorbiert. Das Volum der CO entspricht genau dem Volum des COS. (Z. f. angew. Ch. **14.** 865 bis 868. 27/8.) WOY.

V. C. Butzureanu, *Zur Darstellung der Metakieselsäure.* Orthokieselsäure ist von NORTON und ROTH (Journ. Americ. Chem. Soc. **18.** 832; C. **97.** II. 1096) dargestellt worden, indem sie gelatinöse Kieselsäure durch absol. Ä. und Bzn. anhydrisierten. Durch Behandlung gelatinöser SiO_2 mit 90°/₀igem A. hat Vf. das erste Anhydrid der Orthokieselsäure dargestellt. Dasselbe ist ein weifses, sehr feines und leichtes Pulver, das sich in verschlossener Flasche sehr gut hält. Der Glühverlust betrug in fünf Fällen 21,6—22,3°/₀, theoretisch 21,68°/₀. (Annales scientifiques de l'université de Jassy **1.** 319—20. März. Jassy.) WOY.

J. A. Erving u. W. Rosenhain, *Die krystalline Struktur der Metalle.* Aufser der Mikrostruktur wurden von den Vff. namentlich auch die Veränderungen durch den Druck studiert. Ebene Flächen für die Unters. wurden entweder durch Polieren oder durch Erstarrenlassen auf Spiegelglas oder poliertem Stahl, beim Blei endlich auch durch Pressen frischer Schnittflächen gegen Spiegelglas oder polierten Stahl erhalten. Bei dem auf Glas erstarrten Cd, Pb, Sn und Zn tritt der Aufbau aus Krystallkörnern ohne Ätzung schon gut hervor, teils infolge von Gasausscheidungen längs der Grenzen der Körner, teils weil die Oberflächen der Körner nicht ganz in gleichem Niveau liegen. In den Legierungen (Pb + Sn, Cu + Ag, Pb + Bi u. a.) treten die Körnergrenzen der Komponenten beim Pressen ebenfalls gut hervor, das Pb scheint das Bi dabei manchmal poikilitisch zu umwachsen. Die Folgen des Pressens haben die Vff. u. Mikr. eintreten sehen, es bildeten sich bei allen Substanzen

(Pt, Au, Ag, Cu, Pb, Zn, Sn, Cd, Bi, Al, Fe, Ni, Stahl, Messing, Bronze u. anderen Legierungen) Verschiebungen in den Körnern, die zu Gleitstreifen führten, wie sie von MÜGGE und WILLIAMS bereits an verschiedenen Metallen nachgewiesen sind. Diese Gleitstreifen erscheinen nach den Vff. beim Fe speziell allemal, wenn die Elastizitätsgrenze überschritten wird; sie begleiten somit jede dauernde Deformation, so daſs die Plastizität der Metalle an deren Gleitfähigkeit gebunden erscheint. Das „Flieſsen" der Metalle ist dem der Fll. vergleichbar, nur ist bei letzteren die Verschiebung der Teilchen an beliebig orientierte, bei ersteren an bestimmt orientierte Flächenscharen gebunden. Die Streifen entstehen in den Metallen zunächst nach jenen Gleitflächen, deren Trace annähernd senkrecht zur Druckrichtung liegt, bei weiterem Pressen erscheinen dann auch die anderen. Besonders scharf u. geradlinig wurden sie beobachtet an Pb u. Au, etwas gebogen bei Ag u. Fe. Sie verlaufen untereinander parallel nach einer oder mehreren Richtungen innerhalb desselben Krystallkorns, dessen Grenzen gerade dadurch noch besser hervortreten. Die Vff. nehmen an, daſs durch die Gleitung eine andere Orientierung der Metallteilchen im allgemeinen nicht bewirkt wird, daſs also Translation stattfindet, weil die Ätzfiguren auf solchen gepreſsten, streifig gewordenen Partien einheitlich orientiert sind, doch dürften (nach MÜGGE) Translations- u. Zwillingslamellen nach der Orientierung der Ätzfiguren kaum mit Sicherheit auseinanderzuhalten sein. Als sekundäre Zwillingslamellen fassen Vff. Lamellen an Cu, Ag, Au, Pb, Cd, Sn, Zn u. Ni auf. Es wird auf Zwillingsbildung daraus geschlossen, daſs die Gleitbänder in streifenweis wechselnden Flächenteilen ihre Orientierung ändern, daſs sie durch Druck entstanden sind daraus, daſs sie in nicht beanspruchten Stücken von Cu, Ag, Au, Pb fehlten, auch bei geringerer Beanspruchung nicht hervortraten, wohl aber bei der Unters. nach starkem Hämmern.

Zum Schluſs wird darauf hingewiesen, daſs die Mikrostruktur der Legierungen vielleicht eine Erklärung für das eigentümliche Verhalten derselben hinsichtlich der Variation ihrer elektrischen Leitfähigkeit mit der Temperatur an die Hand geben könnte. Es könnte nämlich durch die ungleiche Ausdehnung der beiden Komponenten eine innigere Berührung derselben bewirkt werden, und diese könnte die sonst eintretende Zunahme des Leitungswiderstandes mit der Temperatur zum Teil kompensieren oder gar in eine Abnahme verwandeln. (Phil. Trans. Roy. Soc. London A. **193**. 353—75; N. Jahrb. f. Mineral. **1901**. II. 170—72. Ref. MÜGGE.) HAZARD.

Pietro Spica, *Über die angebliche Veränderung der Eigenschaften des Aluminiums.* (Gaz. chim. ital. **31**. II. 67—72. — C. **1901**. II. 167.) ROTH.

E. Heyn, *Die Umwandlung des Kleingefüges bei Eisen und Kupfer durch Formänderung im kalten Zustande und darauf folgendes Ausglühen.* In kohlenstoffhaltigem Fe, welches neben Krystallkörnern von reinem Fe (sogen. Ferrit) solche der Verb. Fe_3C (Cementit) und ein fein lamellares Gemenge beider (Perlit) enthält, kann man Form, Gröſse und Anordnung der Körner durch Ätzung sichtbar machen (vergl. N. Jahrb. f. Mineral. **1900**. I. 174), ebenso die durch Beanspruchung entstandenen Änderungen der Struktur verfolgen. Diese erscheinen an dem noch ziemlich plastischen Material deshalb von einigem Interesse, weil sie Ähnlichkeit mit denen in gepreſsten Gesteins- u. Eismassen aufweisen. Ein Rundeisen von Schienenstahl, welches k. zu einem Vierkantstabe von 29 mm Seitenlänge ausgeschmiedet war, zeigte die in den Diagonalen seines Querschnitts liegenden Ferritkörner nach der einen oder anderen dieser Diagonalen u. gleichzeitig parallel der Längsrichtung des Stabes, also plattenförmig, deformiert. In gewalztem Draht, dessen Körner in der Rand- wie in der Kernzone ursprünglich isometrisch entwickelt waren, erschienen diese nach dem Zerreiſsen in der Zerreiſsmaschine in der Zugrichtung stark gestreckt, ohne daſs

das Volum der Körner merklich kleiner geworden wäre; letzteres war dagegen eingetreten, nachdem der Durchmesser des Drahtes durch Ziehen auf etwa $^2/_3$ verkleinert war; die Zahl der Körner war auf etwa das Vierfache gewachsen. Eine solche Zerteilung (neben Streckung) findet auch beim Kaltschmieden des Cu statt; die geätzten Schliffflächen lassen hier nach der Ätzung die vielfach verzweigten Trennungslinien bei starker Vergröſserung sehr gut erkennen, die Struktur erinnert an die Kataklasstruktur speziell krystalliner Kalke. — Bemerkenswert erscheint auch die Beobachtung, daſs durch selbständiges Erhitzen auf 616° eine Teilung der gestreckten (und also vielleicht noch gespannten) Körner von gezogenem Eisendraht bewirkt wird, und daſs selbständiges Erhitzen auf 950—970° sogar jede Spur der Streckung verwischt u. die Korngröſse nun von der im ursprünglichen Draht ganz unabhängig geworden ist, indem die Körner gröſser oder kleiner ausfallen, je nachdem die Abkühlung von 950° langsamer oder schneller erfolgt (derartig erhitztes Fe erfährt durch nochmaliges Erhitzen auf 650° keine Strukturänderungen mehr). Gewalztes Cu wird durch Erhitzen auf 900° und langsames Abkühlen erheblich grobkörniger, und die durch Bearbeitung entstandenen Änderungen der Struktur verschwinden auch hier vollkommen. (Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ingenieure **44**. 15 SS. 1900; N. Jahrb. f. Mineral. **1901**. II. 172—73. Ref. Mügge.) Hazard.

M. G. Levi, *Über die basische Energie des Silberoxyds in Lösung*. Das aus $AgNO_3$ mittels KOH bereitete Silberoxyd wurde abfiltriert, vom Kalium durch Auswaschen völlig befreit, noch feucht in einem mit destilliertem W. gefüllten Gefäſs 14 Tage im Dunkeln unter öfterem Schütteln (am Lichte trüben sich seine Lsgg. bald) stehen gelassen, darauf filtriert und der Silbergehalt der Lsg. titrimetrisch mittels $^1/_{100}$ n.-Ammoniumsulfocyanat, sowie gewichtsanalytisch bestimmt. Darnach löst sich, entgegen den in die Litteratur übergegangenen Angaben von Bineau (C. r. d. l'Acad. des sciences **41**. 509), 1 Teil Ag_2O erst in etwa 15360 Tln. W. — Die Leitfähigkeitsbestimmung des Ag_2O, resp. AgOH geschah nach Kohlrausch bei einer Temperatur von 25° in W., das eine Leitfähigkeit von 0,0053 besaſs. In der folgenden Tabelle bedeutet v die Zahl der Liter, in denen das Molekulargewicht von AgOH gel., μ die molekulare Leitfähigkeit, m den Dissociationsgrad, berechnet, indem als μ_∞ die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen Ag (59,1) u. OH (170) = 229,1 gesetzt ist, und $100k$ die Dissociationskonstante, berechnet aus der Ostwald'schen Formel $k = \frac{m^2}{v(1-m)}$ und mit 100 multipliziert.

v	μ	m	$100\,k$
1783	88,79	0,387	0,013
3566	103,77	0,453	0,0105
7132	126,94	0,554	0,0097
14264	165,46	0,722	0.013

Nach diesen Zahlen ist das Silberhydroxyd nur in sehr starken Verdünnungen erheblich dissociiert, es ist danach eher eine schwache Base, es ist jedoch weit stärker als NH_3 und würde etwa zwischen dem Trimethylamin und dem Methyldiäthylamin stehen. (Gaz. chim. ital. **31**. II. 1—3. 23/8. [Dezember 1900.] Padua. Allgemeines chem Inst.) Roth.

Ed. Defacqz und **M. Guichard**, *Über die Bestimmung der spezifischen Wärme von Wolfram und Molybdän*. Mit einer reinen Probe von Wolfram (analytisch ermittelter Gehalt: 99,81—99,87%, Wo) haben Vf. die spezifische Wärme bei ca. 100°,

ca. 260° und ca. 430° bestimmt und folgende Mittelwerte erhalten: C^{95}_{18}: 0,0340; C^{258}_{18}: 0,0366; C^{428}_{18}: 0,0375. Die spezifische Wärme des reinen Wo ist also etwas höher als von REGNAULT (Ann. Chim. Phys. [2] **73** und [3] **63**) angegeben wurde; sie ändert sich mit der Temperatur. — Für Molybdän gab REGNAULT (Ann. Chim. Phys. [2] **73**. 5) den Wert 0,072 18 zwischen 0 und 100° an. Eine Probe mit einem Gehalt von 99,78% Mo ergab zwischen 93,25° und 444° eine spezifische Wärme von 0,070—0,076, also etwas höher als REGNAULT angegeben hatte. (Ann. Chim. Phys. [7] **24**. 139—44. Sept.) HESSE.

Organische Chemie.

O. Tietze, *Krystallographische Untersuchungen neuer (organischer) Verbindungen. 1,4-Dichlor-1,4-dinitrosocyklohexan*, $C_6H_8N_2O_2Cl_2$, F. 108,5°. Aus Ä. fast zentimetergroße, tiefblaue Krystalle. Monoklin (schlecht meßbar) 1,56794 : 1 : 1,60122, ac = 77° 10′ 40″. Tafeln nach der Basis, mittlere positive Doppelbrechung. — *Di-p-dicyanbenzylamin*, $(CN\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2NH$, F. 105—106°. Aus Ä. 1—2 cm große, wasserklare, glänzende Krystalle. Triklin, 0,397417 : 1 : 0,750818, bc = 111° 56′ 12″, ac = 135° 39′ 22″, ab = 76° 29′ 28″. Dünne, nach der a-Axe gestreckte Tafeln nach der Basis. Außerordentlich starke Doppelbrechung. (N. Jahrb. f. Mineral. **1901**. II. 111—16.) HAZARD.

Anton Lederer, *Über Einwirkung von Bariumhydroxyd und von Natrium auf einige Aldehyde.* Im Anschluß an die bisher im Laboratorium von Hofrat LIEBEN ausgeführten Unterss. über das Verhalten der Fettaldehyde gegen kondensierende Agenzien hat Vf. die Einw. von $Ba(OH)_2$ und von Na auf verschiedene Aldehyde studiert.

Kondensationsverss. mit $Ba(OH)_2$. Auf wss. Lsgg. von Acet- und Krotonaldehyd wirkt $Ba(OH)_2$ stark verharzend ein. Werden dagegen 25 g acetonfreier Isobutyraldehyd mit 15 g $Ba(OH)_2$ u. 30 g W. 14 Stunden lang im geschlossenen Rohre auf 150 erhitzt, so werden nahezu quantitativ Isobutyralkohol und Isobuttersäure gebildet. Dies ist der erste, beobachte Fall, daß ein Aldehyd, der am α-C Wasserstoff enthält, analog der CANNIZARO'schen Rk. die Spaltung in Alkohol und Säure erleidet, und bestätigt damit die von LIEBEN (Monatshefte f. Chemie **22**. 289; C. **1901**. I. 1268) geäußerte Ansicht, daß jeder Aldehyd in Säure und Alkohol gespalten werden kann, falls es gelingt, die Aldolkondensation zu verhindern. — Wird Isovaleraldehyd entsprechend mit $Ba(OH)_2$ behandelt, so wird α-Isopropyl-β-isobutylakroleïn (L. KOHN, Monatshefte f. Chemie **17**. 126) gebildet.

Einw. von metallischem Na auf Isobutyraldehyd und auf Valeral. In acetonfreien Isobutyraldehyd wurde allmählich Na in linsengroßen Stücken eingetragen, bis keine Rk. mehr eintrat. Neben wenig Isobutyralkohol wurde ein Öl $C_{12}H_{24}O_3$, Kp_{17}. 135—137°, erhalten, das das von BRAUCHBAR u. L. KOHN (Monatshefte f. Chemie **19**. 16; C. **98**. II. 416) beschriebene Oktoglykolisobutyrat darstellt, da es durch alkoh. KOH in den Glykol $C_8H_{18}O_2$ (F. 51—52°) und Isobuttersäure gespalten wird. Wahrscheinlich wird durch dem Aldehyd anhaftende Feuchtigkeit zunächst NaOH gebildet, das Aldol- und weiterhin Esterkondensation bewirkt:

$$2(CH_3)_2CH\cdot CHO = (CH_3)_2C(CHO)\cdot CHOH\cdot CH(CH_3)_2$$
$$(CH_3)_2C(CHO)\cdot CHOH\cdot CH(CH_3)_2 + (CH_3)_2CH\cdot CHO =$$
$$(CH_3)_2C[CHOH\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH_2OCOCH(CH_3)_2.$$

Wird Isobutyraldehyd mit der der angewandten Menge Na (0,7 g auf 35 g Aldehyd) entsprechenden Menge NaOH (1,21 g) geschüttelt, so ist der Reaktionsverlauf der gleiche. — Bei der Einw. von metallischem Na auf Valeral wird das von

L. KOHN (Monatshefte f. Chemie **17**. 146) beschriebene Polymere des Valerals gebildet, das nach noch unveröffentlichten Unterss. (s. folgendes Ref.) den Isovaleriansäureester des entsprechenden Glykols darstellt. (Monatshefte f. Chemie **22**. 536 bis 544. 10/8. [25/4.*] Lab. von Hofrat LIEBEN. Univ. Wien.) ALEXANDER.

Hugo Rosinger, *Über Kondensationsprodukte des Isovaleraldehyds.* Durch Einw. von alkoh. KOH auf Isovaleraldehyd hat KOHN (Monatshefte f. Chemie **17**. 126; **18**. 203) drei Kondensationsprodukte erhalten, und zwar 1. den ungesättigten Aldehyd, $C_{10}H_{18}O$ (Kp_{18}. 84°), 2. Valeroaldol, $C_{10}H_{20}O_2$ (Kp_{18}. 120°) und 3. eine Verb. $(C_5H_{10}O)_x$ (Kp_{18}. 146°), deren Konstitution nicht aufgeklärt worden ist. REYCHLER (Bull. Soc. Chim. Paris **15**. 970), der durch Erhitzen von Valeral mit K_2CO_3 dieselbe Verb. erhalten hat, erteilt ihr die Formel $C_{10}H_{20}O_2$. Vf. weist dagegen nach, dafs ihr die trimolekulare Formel $C_{15}H_{30}O_3$ zukommt, und dafs dieselbe den Isovaleriansäureester des Glykols, $C_{10}H_{22}O_2$ (Heptan-4-ol-3-methylol-2,6-dimethyl) darstellt.

Die Verb. $C_{15}H_{30}O_3$ wurde sowohl durch Einw. von alkoh. KOH als auch von K_2CO_3 auf Valeral dargestellt. Die beste Ausbeute (59,5 g aus 175 g Valeral) wurde bei vierstündigem Kochen des Aldehyds mit trockener Pottasche am Rückflufskühler erhalten. — Durch Erhitzen der Verb. mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohre konnte kein Acetylderivat erhalten werden. Bei der Verseifung mit alkoh. KOH entstand neben Isovaleriansäure ein zähflüssiges Öl (Kp_{18}. 143°), das auf die Formel $C_{10}H_{22}O_2$ stimmende Analysenzahlen gab. Das Mol.-Gew. wurde nach verschiedenen Methoden bestimmt und in allen Fällen auf die trimolekulare Formel stimmende Zahlen erhalten, während KOHN u. REYCHLER der dimolekularen Formel entsprechende Zahlen gefunden hatten. Das bei der Verseifung mit alkoh. KOH entstandene Öl $C_{10}H_{22}O_2$ konnte durch Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid in ein *Diacetylderivat*, $C_{14}H_{26}O_4$, übergeführt werden. Die abgespaltene Isovaleriansäure wurde quantitativ bestimmt und beträgt 1 Mol. auf 1 Mol. $C_{15}H_{30}O_3$. Gegen die Formel $C_4H_9 \cdot CHOH \cdot CH(C_3H_7) \cdot CH_2OCOC_4H_9$ spricht der negative Verlauf des Acetylierungsversuchs. Vf. liefs deshalb nach GRÜNWALD (Arch. d. Pharm. **228**. 124) Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 auf die Verb. $C_{15}H_{30}O_3$ einwirken und konnte so zu dem *Monoacetylderivat*, $C_{17}H_{32}O_4$, gelangen. (Monatshefte f. Chemie **22**. 545—60. 10/8. [17/5.*] Lab. von Hofrat LIEBEN. Univ. Wien.) ALEXANDER.

Julius Roesler, *Kondensation von α-Oxyisobutyraldehyd mit Acetaldehyd.* Vf. hat nach der von FRANKE (Monatshefte f. Chemie **21**. 210. 1122; C. **1900**. I. 1202; **1901**. I. 502) angegebenen Methode α-Oxyisobutyraldehyd in gröfserer Menge dargestellt und mit Acetaldehyd kondensiert. Äquimolekulare Mengen der Aldehyde wurden in wss. Lsg. mit konz. Pottaschelsg. 3 Wochen lang stehen gelassen. Das ausgeschiedene Öl gab bei der Dest. in vacuo neben unverändertem α-Oxyisobutyraldehyd eine Fraktion Kp_{16}. 125—127°, die nach mehrtägigem Stehen über H_2SO_4 krystallisierte und dann auf die Formel $C_6H_{12}O_3$ stimmende Analysenzahlen gab. Weifse, obstartig riechende Krystalle, F. 70° (unscharf). Dafs in dieser Verb. der *Aldol*, $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO$, und nicht ein prozentual gleich zusammengesetztes Polymeres des Oxyisobutyraldehyds vorliegt, geht daraus hervor, dafs dieselbe mit ammoniakalischer Silberlsg. Silberspiegel giebt, und bei der Dest. unter gewöhnlichem Drucke ein ungesättigter Aldehyd entsteht. Mol.-Gew. ber. 132, gef. (nach BLEIER u. KOHN) 129,5; 130,2. — Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht das *Diacetat*, $(CH_3)_2 \cdot C(OCOCH_3) \cdot CH(OCOCH_3) \cdot CH_2 \cdot CHO$. Ö., Kp_{16}. 140°. Durch Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat und Sodalsg. wurde ein *Oxim*, $C_6H_{13}O_3N$, erhalten, das sich auch in vacuo nicht unzers. destillieren läfst. Die Reduktion des Aldols mittels Aluminiumamalgam in wss.-alkoh. Lsg. lieferte ein weder unzers. destillierbares, noch krystallisierendes Öl, das ein *Acetylderivat*,

$C_{10}H_{18}O_5$ (Kp_{18}. 162—164°), gab. Wahrscheinlich ist letzteres die Diacetylverb. des Hexylglycerins, $(CH_3)_2 \cdot COH \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$. (Monatshefte f. Chemie **22**. 527 bis 535. 10/8. [9/5.*] Lab. von Hofrat Lieben. Univ. Wien.) Alexander.

G. Wyrouboff, *Über das Rubidiumracemat.* Vf. beschrieb Bull. Soc. franç. Minéral. **6**. 58 ein Rubidiumracemat, welches wasserfrei in Pseudorhomboedern, je aus drei mehr oder weniger zweiaxigen Individuen bestehend, krystallisieren sollte. Traube wies (N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband **10**. 795) nach, dafs dieses Salz aus einem Gemisch aus gleichen Teilen rechts- u. linksdrehendem Rubidiumtartrat besteht, und dafs das Racemat mit 2 aq in grofsen, monoklinen Krystallen krystallisiert. Vf. bestätigt jetzt Traube's Befund. Das Rubidiumracemat, $C_4H_4O_6Rb_2 \cdot 2H_2O$, wurde unter 20° leicht in grofsen Tafeln erhalten. Leichte Spaltbarkeit nach (010) u. $(20\bar{1})$. 0,9024 : 1 : 0,6323, ac = 91° 42′. (Bull. Soc. franç. Minéral. **24**. 270—73.) Hazard.

C. Martinotti und **L. Cornelio**, *Eisen- und Eisenammoniumcitrat.* (Forts. von Seite 626). Das grüne Eisenammoniumcitrat, das aus dem gewöhnlichen rotbraunen Eisentriammoniumcitrat durch Zusatz von Ammoniumcitrat oder auch nur von Citronensäure erhalten wird, ist als eine Mischung von Eisencitrat, $(C_6H_5O_7)_2Fe_2$, mit Ammoniumcitrat, $C_6H_5O_7(NH_4)_3$, und fast immer auch noch mit Citronensäure aufzufassen. Bei 160° beginnt es sich zu zers., es ist ärmer an Eisen, reicher an Citronensäure als das entsprechende rote Salz, und ist demzufolge seine Verwendung zu hypodermischen Injektionen schmerzhafter als die Benutzung des neutralen Salzes. — Ferro- und Ferroammoniumcitrat. Das Ferrocitrat, $C_6H_6O_7Fe + H_2O$, ein grünlichweifses Pulver, sll. in NH_3, bildet mit diesem unter geringer Wärmeentw. ein nicht sehr beständiges Ammoniumsalz, $C_6H_5O_7 \cdot FeNH_4$, das sehr leicht durch Oxydation in das entsprechende saure Diammoniumferricitrat (l. c.) übergeht. (Forts. folgt.) (Boll. Chim. Farm. **40**. 481—89. Juli. [Mai.] Turin.) Roth.

C. Ulpiani, *Optische Aktivität des Lecithins.* (Gaz. chim. ital. **31**. II. 47—61. — C. **1901**. II. 30. 193.) Roth.

G. Lunge, *Untersuchungen über Nitrocellulose.* (Journ. Amer. Chem. Soc. **23**. 527—79. — C. **99**. I. 1272; **1901**. II. 34 u. 92.) Böttger.

Henry L. Wheeler und **Treat B. Johnson**, *Über Acetyl- und Benzoylimidodithiokohlensäureester.* Behandelt man ein Thiourethan der Konstitution —NHCS·OR mit Alkali und Halogenalkyl, so entstehen Imidothiokohlensäureester (Wheeler, Barnes, Johnson, Dustin, Amer. Chem. J. **24**. 60. 189. 424; C. **1900**. II. 583. 852. 1264). Analog verhalten sich die Acyldithiocarbaminsäureester, welche in alkoh. Lsg. mit Na-Alkoholat und Alkyljodid Acylimidodithiokohlensäureester liefern. Vff. haben nun nach dieser Methode eine Anzahl analoger Verbb. dargestellt, um zu sehen, ob durch Anwendung verschiedener Wege stereochemische Isomere entständen. Sie gewannen z. B. Methyläthylbenzoylimidodithiocarbonat einerseits aus Natriummethylbenzoylimidodithiocarbonat und Äthyljodid und andererseits aus Natriumäthylbenzoylimidodithiocarbonat und Methyljodid. In diesem aber wie in den anderen Fällen gelang es nicht, stereoisomere Acylimidodithiokohlensäureester zu erhalten.

Bei der Behandlung von Acylimidodithiokohlensäureestern mit Aminen entstehen Merkaptan und Acylpseudothioharnstoffe. Bei Anwendung gemischter Ester entsteht eine Mischung von zwei Acylpseudothioharnstoffen, und beide Alkylgruppen werden zum Teil als Merkaptan abgespalten. Es scheint daher wahrscheinlich, dafs die Ester Mischungen der beiden möglichen stereoisomeren Formen:

$$\begin{array}{c} C_6H_5CON \\ \| \\ C_2H_5S \cdot C \cdot SCH_3 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} C_6H_5CON \\ \| \\ CH_3S \cdot C \cdot SC_2H_5 \end{array}$$

darstellen. Mit dieser Ansicht stimmt auch das Verhalten gegen HCl überein. Beim Erhitzen im H_2S-Strom geben die Ester Merkaptan ab unter B. von Acyldithiocarbaminsäureestern:

$$C_6H_5CON : C(SC_7H_7)_2 + H_2S = C_6H_5CO \cdot NHCS \cdot SC_7H_7 + C_7H_7SH.$$

Experimenteller Teil. Die Darst. der Acylimidodithiokohlensäureester geschah zunächst durch Einw. von Na-Äthylat u. Halogenalkyl auf Acyldithiourethane in alkoh. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur. Wurden hierbei Öle oder keine Rk. erhalten, so wurde versucht, das Urethan in wss. Alkalilsg. mit dem Halogenalkyl zu schütteln. In letzterem Fall trat besonders bei Anwendung von Na-Alkoholat eine teilweise Zers. der Urethane ein nach der Gleichung:

$$C_6H_5CONC(SNa)SR = C_6H_5COSNa + NCSR.$$

Acetylimidodithiokohlensäuredimethylester, $C_5H_9ONS_2 = CH_3CON : C(SCH_3)_2$, aus Natriummethylacetylimidodithiocarbonat und Methyljodid in alkoh. Lsg. hellgelbes Öl. Kp_{20}. 142—144°. — *Acetyldithiocarbaminsäureisoamylester*, $C_8H_{15}ONS_2$ = $CH_3CONHCS \cdot SC_5H_{11}$, aus Isoamylthiocyanat und Thioessigsäure, gelbe Platten, F. 84°. Liefert mit Isoamylbromid und Na-Äthylat *Acetylimidodithiokohlensäurediisoamylester*, $C_{13}H_{25}ONS_2 = CH_3CON : C(SC_5H_{11})_2$, Öl, Kp_{20}. 198—200°, neben Thiolessigsäure- und Thiocyansäureamylester. — *Benzoylimidodithiokohlensäuremethyläthylester*, $C_{11}H_{13}ONS_2 = C_6H_5CON : C(SCH_3)(SC_2H_5)$, entsteht aus Benzoylimidodithiokohlensäureäthylester und Methyljodid, oder aus dem Methylester und Äthyljodid mit Na-Äthylat in alkoh. Lsg. Öl, Kp_{20}. 224°. Beim Erwärmen mit Anilin entstehen Methyl- und Äthylmerkaptan und eine Mischung der beiden Benzoylpseudothioharnstoffe, $C_6H_5CON : C(SCH_3)NHC_6H_5$ und $C_6H_5CON : C(SC_2H_5)NHC_6H_5$ (WHEELER und MERRIAM, l. c.). Mit konz. HCl reagiert der Methyläthylester unter B. von Benzoylthiolcarbaminsäuremethyl- u. äthylester. Der Benzoylimidodithiokohlensäuredimethylester liefert mit konz. HCl Merkaptan und Benzoylthiolcarbaminsäuremethylester. Analog reagiert der Diäthylester. — *Benzoylimidodithiokohlensäuredi-n-propylester*, $C_{14}H_{19}ONS_2 = C_6H_5CON : CS(C_3H_7)_2$, hellgelbes Öl, Kp_{20}. 238 bis 239°. — *Benzoyldithiocarbaminsäureisoamylester*, $C_{13}H_{17}ONS_2 = C_6H_5CONHCS \cdot SC_5H_{11}$, aus Amylsulfocyanid und Thiobenzoësäure. Gelbe Prismen aus verd. A., F. 48—49°. — *Benzoylimidodithiokohlensäureäthylbenzylester*, $C_6H_5CON : C(SC_2H_5) \cdot (SCH_2C_6H_5)$, sowie der entsprechende *Isoamylbenzylester* wurden nur als nicht zu reinigende Öle erhalten. — *Benzoylimidodithiokohlensäuredibenzylester*, $C_{22}H_{19}ONS_2$ = $C_6H_5C \cdot ON : C \cdot (SCH_2C_6H_5)_2$, aus Benzoyldithiocarbaminsäurebenzylester, Benzylchlorid und Natriumäthylat, farblose Nadeln aus A., F. 97°, welche nach Rosen oder Nelken riechen. — *Benzoyldithiocarbaminsäure-p-nitrobenzylester*, $C_{15}H_{12}O_3N_2S_2 = C_6H_5CO \cdot NHCS \cdot SCH_2C_6H_4NO_2$, entsteht aus p-Nitrobenzylrhodanid u. Thiobenzoësäure beim Erwärmen in Bzl. Gelbe Nadeln aus A. F. 155—156°. Der entsprechende *p-Brombenzylester* bildet ein feinkrystallinisches, gelbes Pulver vom F. 126° und liefert mit Benzylchlorid und Na-Äthylat ein Öl, welches nicht fest wurde. — *Benzoylimidodithiokohlensäurebenzyl-p-nitrobenzylester*, $C_{22}H_{18}O_3N_2S_2 = C_6H_5CON : C(SCH_2C_6H_5)(SCH_2C_6H_4NO_2)$, bildet, aus Benzoyldithiocarbaminsäurebenzylester u. p-Nitrobenzylchlorid dargestellt, Nadeln vom F. 84—85°. Aus Benzylchlorid und dem p-Nitrobenzylester wurde nur ein nicht fest werdendes Öl erhalten. — Das, wie früher beschrieben, aus Rhodanäthylacetat und Thiobenzoësäure entstehende *Benzoyldithiocarbaminsäureäthylacetat*, $C_6H_5CO \cdot NHCS \cdot SCH_2COOC_2H_5$, ist kein Senföl. Es bildet gelbe Platten aus A. vom F. 128°. Mit Natriumäthylat u. Äthylchloracetat entsteht Benzoylthioglykolsäureäthylester, $C_6H_5CO \cdot SCH_2COOC_2H_5$. — *Benzoylimidodithiokohlensäurebenzylesteräthylacetat*, $C_{19}H_{19}O_3NS_2 = C_6H_5CON : C(SCH_2C_6H_5)(SCH_2 \cdot COOC_2H_5)$, wird erhalten aus Benzoyldithiocarbaminsäurebenzylester, Chloressigsäure-

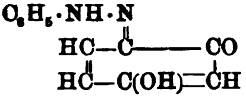
äthylester u. Natriumäthylat. Farblose Prismen aus A., F. 79°. Aus Benzylchlorid und dem Benzoyldithiourethanäthylacetat in alkoh. Lsg. wurde nur ein Öl erhalten. Schüttelt man aber die beiden Verbb. in wss. alkal. Lsg., so entsteht das Na-Salz einer isomeren Verb., des *α-Derivats des Hydroximmtsäureäthylesters u. der Benzoyldithiocarbaminsäure*, $C_{19}H_{19}O_3NS_2$ = $C_6H_5CONHCS·SCH(CH_2C_6H_5)COOC_2H_5$, gelbe Prismen aus A., F. 79°. Der Körper hat denselben F. wie das Äthylacetat, eine Mischung beider schm. aber bei 63°, ein Beweis, daß die Verbb. nicht identisch, sondern isomer sind. Das Na-Salz des α-Derivats bildet gelbe Prismen, welche sich über 100° zers.

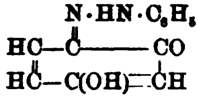
Aus Chloressigsäurephenylester und Kaliumthiocyanat entsteht *Thiocyanessigsäurephenylester*, $C_9H_7O_2NS$ = $NCS·CH_2COOC_6H_5$, Platten aus A., F. 28—32° unscharf. Liefert mit Thiobenzoësäure *Benzoyldithiocarbaminsäurephenylacetat*, $C_{16}H_{13}O_3NS_2$ = $C_6H_5·CONHCS·SCH_2COOC_6H_5$, gelbe Nadeln aus A., F. 127—129°. Mit Benzylchlorid in alkoh. Lsg. entstehen nur ölige Prodd. — Das *α-Derivat des Propionsäureäthylesters und der Benzoyldithiocarbaminsäure*, $C_{13}H_{15}O_3NS_2$ = $C_6H_5CO·NHCS·SCH(CH_3)COOC_2H_5$, bildet gelbe Prismen, F. 144—145°. Aus Benzoyldithiocarbaminsäurebenzylester u. α-Brompropionsäureäthylester entsteht das *α-Derivat des Propionsäureäthylesters und des Benzoylimidodithiokohlensäurebenzylesters*, $C_{19}H_{20}O_3NS_2$ = $C_6H_5CON : C(SCH_2C_6H_5)[SCH(CH_3)CO_2C_2H_5]$, Prismen, F. 73 bis 74°. Versucht man, es aus dem obigen α-Derivat und Benzylchlorid in alkoh. Lsg. darzustellen, so entsteht eine Verb. vom F. 105—106°. Ob der Unterschied durch Verunreinigung der letzteren Verb. oder durch Isomerie beider Verbb. verursacht ist, konnte nicht entschieden werden. — *Benzoyldithiocarbaminsäurephtalimidoäthylester*, $C_6H_5CO·NHCS·SCH_2CH_2N(CO)_2C_6H_4$, bildet gelbe Nadeln aus Chlf., F. 178—182°, wl. in A. Liefert mit Benzylchlorid und Na-Äthylat *Benzoylimidodithiokohlensäurephtalimidoäthylbenzylester*, $C_{25}H_{20}O_3N_2S_2$ = $C_6H_5CON · C(SCH_2C_6H_5)·[SCH_2CH_2N(CO)_2C_6H_4]$, Nadeln aus A. F. 119—120°. — *Äthyl-1'-thiocyanbenzol*, C_9H_9NS = $C_6H_5CH(SCN)CH_3$, aus Bromäthylbenzol und Kaliumthiocyanat, Öl, Kp_{36}. 157—159°. Liefert mit Thiobenzoësäure kein Benzoyldithiourethan, sondern eine farblose Verb. vom F. 136—137°, unl. in Alkali. — *Desylthiocyanat*, $C_{15}H_{11}ONS$ = $C_6H_5COCH(SCN)C_6H_5$, aus Bromdesoxybenzoin und alkoh. Kaliumthiocyanat, bildet Prismen aus A., F. 110—111°. Liefert mit Thiobenzoësäure eine in Alkali unl. Verb. vom F. 137°, aber kein Acyldithiourethan. — *1'-m-Xylylthiocyanat*, C_9H_9NS = $C_6H_4(CH_3)CH_2SCN$, aus m-Xylylbromid und Kaliumthiocyanat, Öl, Kp_{13}. 147°. Reagiert mit Thiobenzoësäure unter B. von *Benzoyldithiocarbaminsäure-m-xylylester*, $C_{16}H_{15}ONS_2$ = $C_6H_5CO·NHCS·SCH_2C_6H_4CH_3$, gelbe, nadelförmige Prismen, F. 93—94°, wl. in k., ll. in h. A.

Aus Benzoyldithiocarbaminsäurebenzylester, Na-Äthylat und m-Xylylbromid entsteht glatt *Benzoylimidodithiokohlensäurebenzyl-m-xylylester*, $C_{23}H_{21}ONS_2$ = $C_6H_5CON : C(SCH_2C_6H_5)(SCH_2C_6H_4CH_3)$, farblose Krystalle aus A., F. 97—98°. Dasselbe Prod. entsteht auch aus Benzoyldithiocarbaminsäure-m-xylylester u. Benzylchlorid in wss. alkal. Lsg. In alkoh. Lsg. wurde die Verb. nicht rein erhalten, doch konnte die Verunreinigung nicht bestimmt werden. — *Metaxylylmerkaptan*, $C_8H_{10}S$ = $CH_3C_6H_4CH_2SH$, farbloses, widerlich riechendes Öl vom Kp_{760}. 215—217°, liefert mit Benzylchlorid *Metaxylylbenzylsulfid*, $C_{15}H_{16}S$ = $CH_3C_6H_4CH_2SCH_2C_6H_5$, Öl, Kp_{15}. 193—196°. — *Benzoylimidodithiokohlensäuredixylylester*, $C_{24}H_{23}ONS_2$, entsteht leicht in alkoholischer Lösung, farblose Prismen aus Alkohol. F. 89,5—90°. — *Mesitylthiocyanat*, $C_{10}H_{11}NS$ = $(CH_3)_2C_6H_3CH_2SCN$, entsteht aus Mesitylbromid und alkoholischem Kaliumthiocyanat. Platten aus verdünntem Alkohol, F. 58°. Mit Thiobenzoësäure bildet es *Benzoyldithiocarbaminsäuremesitylester*, $C_{17}H_{17}ONS_2$ = $C_6H_5CONHCS·SCH_2C_6H_3(CH_3)_2$, gelbe Platten aus A., F. 114,5°. *Benzoylimidodithiokohlensäurebenzylmesitylester*, $C_{24}H_{23}ONS_2$ = $C_6H_5CON : C(SCH_2C_6H_5)(SCH_2·$

$C_6H_2[CH_3]_3$), entsteht leicht aus Benzoyldithiocarbaminsäurebenzylester, Mesitylbromid und Na-Äthylat oder aus dem Mesitylester u. Benzylchlorid in wss.-alkal. Lsg. In alkoh. Lsg. liefern letztere beiden Verbb. nur geringe Mengen Öl, während viel Urethan unverändert bleibt. Der Ester krystallisiert aus A. in Prismen vom F. 117,5°. (Amer. Chem. J. **26**. 185—206. 30/8. [22/4.] New-Haven. Conn. Sheffield Laboratory of Yale University.) FAHRENHORST.

W. R. Orndorff und **E. D. Thebaud**, *Über die beiden Modifikationen des Benzol-4-azoresorcins und die Konstitution der Oxyazoverbindungen.* Aus dem Verhalten des Diacetylbenzol-4-azoresorcins bei der Reduktion schlossen GOLDSCHMIDT und POLLAK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 1342), dafs das Benzol-4-azoresorcin nicht eine Oxyazoverbindung, sondern ein Chinonhydrazon, und zwar ein o-Chinonderivat sei. Wenn diese Ansicht richtig ist, müssen zwei stereoisomere Formen folgender Konstitution möglich sein.

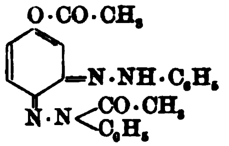
I. 

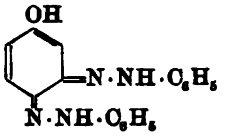
II. 

WILL und PUKALL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1119) haben nun zwei Modifikationen des Benzol-4-azoresorcins vom F. 161° und 170° erhalten, welche sehr leicht ineinander übergehen. Vff. suchen die Stereoisomerie dieser beiden Formen nachzuweisen. Sie zeigen, dafs die Verschiedenheit nicht auf einem Gehalt an Krystallwasser oder -alkohol beruht, und dafs beide Modifikationen sehr wahrscheinlich die gleiche Molekulargröfse besitzen.

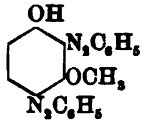
Die Stereoisomerie zeigt sich auch in den Derivaten des Benzol-4-azoresorcins. Das Diacetylprod. liefert beim Umkrystallisieren aus 35%igem A. eine rötlichgelbe Modifikation vom F. 106° und aus konz. A. eine gelbe vom F. 104°. Analog liefert der Monoäthylester aus konz. A. bräunlichrote Nadeln vom F. 87°, aus verd. A. lange, gelbrötliche Krystalle vom F. 88°.

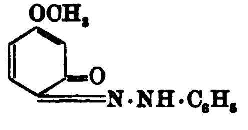
Diacetylbenzol-4-azoresorcin reagiert in Eg.-Lsg. mit Phenylhydrazin unter B. eines *Diacetylbisphenylhydrazons* der Konstitution III., dunkelrote Krystalle aus Bzl., F. 163°. Bei der Verseifung mit alkoh. KOH entsteht das entsprechende *Bisphenylhydrazon* des Oxychinons der Konstitution IV.

III. 

IV. 

Es bildet dunkelrote Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 160°, l. in Bzl., Ä, Chlf., A., alkoh. KOH und HCl. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist rötlichbraun. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht Anilin und wahrscheinlich 1,3,4-Diamidophenol. Letzteres konnte seiner leichten Zersetzlichkeit wegen nicht isoliert werden. Verss., den o-Monomethyläther des Benzol-4-azoresorcins zu bereiten, aus

V. 

VI. 

Resorcinmonomethyläther und Diazobenzolchlorid führten zur B. des *Monomethyläthers des Resorcindisazobenzols* der Konstitution V., kurze, rote Nadeln, F. 189 bis

190°. Der von WILL aus Benzol-4-azoresorcin, Methyljodid und KOH dargestellte *Monomethyläther* hat jedenfalls die Konstitution VI. und schm. bei 123°, nicht bei 114°, wie WILL angegeben. (Amer. Chem. J. **26**. 159—66. 30/8. Cornell University. Chem. Lab.) FAHRENHORST.

W. O. Rabe, *Über die physikalische Isomerie des Thallopikrats.* Bei der Herstellung des Thallopikrats scheiden sich zunächst feine, gelbe Nädelchen aus, die nach längerem Stehen in Berührung mit dem Lösungsmittel in rote Krystalle übergehen. Die Zus. des gelben und roten Pikrats ist dieselbe. Dagegen haben sich folgende Unterschiede ergeben. Die Dichte der gelben Form ist bei 17° 2,993, die der roten 3,164, erstere sind triklin (nahe monoklin), letztere monoklin hemimorph. Mit dem rhombisch krystallisierenden Kaliumpikrat sind beide Modifikationen nicht isomorph, was sich aufser aus der Verschiedenheit der Gestalt aus der Unfähigkeit, Mischkrystalle zu bilden, ergiebt. Die Umwandlung der gelben in die rote Form erfolgt unterhalb 50° und sehr träge, rascher in Berührung mit einem Lösungsmittel und bei Belichtung. Der entgegengesetzte Vorgang verläuft mit Steigerung der Temperatur zunehmend rascher. Zur exakten Bestimmung des Umwandlungspunktes wurden Löslichkeitsbestimmungen in W. und Methylalkohol gemacht, aus denen sich übereinstimmend Gleichheit der Löslichkeit beider Formen bei 46° ergiebt. (Z. physik. Ch. **38**. 175—84. 22/8. München. Chem. Lab. d. Kgl. Mineral. Inst.) BÖTTGER.

E. Brezina, *Über die Alkylierung des Oxyhydrochinons.* In der vorliegenden Abhandlung beschreibt Vf. den Verlauf der Einw. von Jodäthyl und Kali auf Oxyhydrochinontriacetat (vgl. S. 280). Die Alkylierung geschah in der üblichen Weise, nur dafs dem mit A. überschichteten Triacetat aufser der zur Alkylierung noch die zur Verseifung des Acetats notwendige Menge wss.-alkoh. KOH zugefügt wurde. 630 g Acetat gaben mit C_2H_5Br 340 g, 1100 g Acetat mit C_2H_5J 470 g kaliunl. Öl. Bei der Dest. des kaliunl., stark gelb gefärbten Öles im Vakuum (20 mm) gehen zwischen 150—200° ca. $^2/_3$ desselben über. Bei 200° beginnt Zers. u. wurde deshalb die Dest. unterbrochen.

I. Destillationsrückstand. Beim Stehen, bezw. beim Anrühren mit A. scheiden sich aus dem Destillationsrückstand Krystalle aus, die identisch sind mit Krystallen, die sich bei einer Alkylierungspartie schon vor der Dest. aus dem kaliunl. Öle ausgeschieden hatten. Die Ausbeute betrug 2,5, bezw. 2,7% des Ausgangsmaterials. Diese Verb. ist ein Diphenylderivat, und zwar *Dioxyhydrochinonhexaäthyläther*, $C_{12}H_4(OC_2H_5)_6$. Trikline (v. LANG) Tafeln (aus dem Öle), weifse Nadeln (aus A.), F. 100—102°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, wird mit konz. H_2SO_4 rot, in der Hitze grün. Durch Behandlung mit der sechsfachen Menge HJ (D. 1,7) wird die Verb. entäthoxyliert, und es entsteht ein *Dioxyhydrochinon*, das nicht mit dem von BARTH und SCHREDER (Monatshefte f. Chemie **4**. 176; **5**. 589) dargestellten δ-Hexaoxydiphenyl identisch zu sein scheint. Während letzteres glatt ein Acetylprod., F. 172°, giebt, erhielt Vf. durch Kochen des Dioxyhydrochinons mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zwei Verbb.: Prod. A, wl. in A., F. 240 bis 245°; Prod. B, l. in A., F. 169—172°. Die Ausbeute an Prod. B ist gröfser, als die an Prod. A. Prod. B ist *Hexaacetyldioxyhydrochinon*, $C_{12}H_4(OC_2H_3O)_6$, u. ist wahrscheinlich mit dem von BARTH und SCHREDER dargestellten Acetylprod. identisch. Prod. A ist nach der Formel $C_{12}H_4O(OC_2H_3O)_4$ zusammengesetzt u. ist wahrscheinlich *Tetraacetoxydiphenylenoxyd.*

II. Destillat. Aus dem Destillate wurde durch Ausfrierenlassen der Oxyhydrochinontriäthyläther gewonnen, der auf diese Weise nicht vollständig isoliert werden kann. Das abgesaugte Öl wurde wieder im Vakuum (15 mm) destilliert. Aus der Fraktion F. 130—135° schieden sich monokline (v. LANG) Tafeln, F. 68—70°,

aus, die sich als Hydrochinondiäthyläther erwiesen. Aus den Fraktionen F. 145 bis 150° konnten durch Ausfrierenlassen weitere Mengen Oxyhydrochinontriäthyläther gewonnen werden, während aus den Fraktionen F. 155—165° noch ein neuer Körper isoliert werden konnte. In den einzelnen Fraktionen wächst der Gehalt an Carbonylsauerstoff mit dem Kp., während der Äthoxylsauerstoff abnimmt, die Elementarzus. aber ziemlich gleich bleibt. Dies deutet auf immer stärkere B. von Pseudoäthern hin. Durch HNO_3, Br, NH_2OH konnten aus den Fraktionen keine festen Derivate isoliert werden. — Die aus den Fraktionen F. 155—165° durch wiederholtes Ausfrierenlassen und Absaugen bei immer höherer Temperatur isolierte Verb. zeigte die Zus. eines *Äthyloxyhydrochinontriäthyläthers*, $C_6H_2(C_2H_5)(OC_2H_5)_3$. Krystalle, F. 31—32°, Kp_{18}. 157—160°. Durch Einw. von Br in eisessigsaurer Lsg. entsteht ein Bromprod., F. 65—67°, dessen Analysenzahlen annähernd auf Dibromäthyloxyhydrochinontriäthyläther, $C_6Br_2(C_2H_5)(OC_2H_5)_3$, stimmen. (Wird fortgesetzt.) (Monatshefte f. Chemie 22. 590—600. 10/8. [23/5.*] I. Chem. Lab. Univ. Wien.) Alexander.

Otto Hönigschmid, *Über Tetrahydrodiphenylenoxyd.* Da Diphenylenoxyd eine gegen die verschiedenartigsten Agenzien sehr widerstandsfähige Verb. ist, Hydrofurankörper dagegen einer Ringsprengung keinen besonderen Widerstand entgegensetzen, hat Vf. Hydroprodd. des Diphenylenoxyds dargestellt und deren Verhalten gegen verschiedene Agenzien untersucht. Das Diphenylenoxyd wurde nach der von Galewsky (Liebig's Ann. 264. 189) angegebenen Methode durch Destillation von Phenol mit Bleioxyd dargestellt. Die Fraktion 280—300° enthält das Oxyd (F. 81°).

Tetrahydrodiphenylenoxyd, $C_{12}H_{12}O$. B. 60 g Na werden schnell in die Lsg. von 20 g Diphenylenoxyd in 120 ccm absol. A. eingetragen und, sobald die Rk. nachläfst, frischer siedender A. zugesetzt. Schweres, farbloses, auch bei —16° nicht erstarrendes Öl, Kp. 268—269°, ll. in den gebräuchlichen Solvenzien, unl. in W., aus der rot gefärbten Lsg. in konz. H_2SO_4 scheidet sich auf Zusatz von W. blauviolettes Öl aus. Bei Anwendung geringerer Mengen Na entsteht ein nicht konstant siedendes Öl, das in einer Kältemischung zu einem Krystallbrei erstarrt. Der flüssig bleibende Anteil ist Tetrahydrodiphenylenoxyd, die Krystalle (F. 43°) sind wahrscheinlich ein Gemisch von Diphenylenoxyd und einem festen Dihydroprod. — Durch Vereinigung konz. Lsgg. der Komponenten entsteht die *Pikrinsäureverbindung des Tetrahydrodiphenylenoxyds*, $C_{18}H_{15}O_8N_3$. Orangegelbe Nadeln, F. 91°.

Verhalten des Tetrahydrodiphenylenoxyds gegen oxydierende Agenzien. Überschüssige, 5%ige $KMnO_4$-Lsg. regeneriert Diphenylenoxyd. — Durch einstündiges Erhitzen von 5 g Tetrahydrodiphenylenoxyd mit 50 g geschm. KOH entsteht eine in W. fast vollkommen l. Schmelze. Aus der Lsg. scheidet sich beim Ansäuern ein beim Erkalten erstarrendes Öl aus, Kp_{14}. 145°, Kp_{760}. 275°, F. 56°. Die Zus. desselben entspricht der Formel $C_{12}H_{10}O$. Vf. hält diese Verb. für o-Oxydiphenyl, das von Graebe (Liebig's Ann. 284. 319) durch Erhitzen der Salze der 2,2'-Oxydiphenylcarbonsäure mit Kalkhydrat und von Hirsch (DRP. 58001) aus o-Aminodiphenyl dargestellt worden ist. Ersterer giebt F. 53°, letzterer F. 67° an. Vf. stellte deshalb o-Oxydiphenyl nach den beiden Methoden an u. fand in beiden Fällen F. 56°. Den gleichen F. zeigt ein Gemisch der aus dem Tetrahydrodiphenylenoxyd erhaltenen Verb. mit auf andere Weise dargestelltem o-Oxydiphenyl. Die Identität wurde aufserdem durch Darst. von *o-Oxydiphenylacetat*, $C_{14}H_{12}O_2$, festgestellt. Farblose Nadeln (aus PAe.), ll. in den meisten Solvenzien. — Wird o-Oxydiphenyl mit C_2H_5J u. C_2H_5ONa unter Druck einer 8 cm langen Hg-Säule auf dem Wasserbade erhitzt, so entsteht *o-Oxydiphenyläthyläther*, $C_6H_5C_6H_4OC_2H_5$. Glasglänzende Prismen (aus PAe.), Kp. 276°, F. 34°, ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., Lg.; unl. in W. — Auf analoge Weise entsteht *o-Oxydiphenylmethyläther*, $C_6H_5C_6H_4OCH_3$.

Glasglänzende Prismen (aus PAe.), Kp. 274°, F. 29°. Die geschmolzene Substanz erstarrt in langen, flachen Tafeln.

BAMBERGER und LODTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 843) haben Tetrahydrodiphenyl und andere hydrierte KW-stoffe durch Addition von Br und Abspaltung von HBr mittels alkoh. KOH in weniger hydrierte KW-stoffe übergeführt. Durch entsprechende Behandlung des Tetrahydrodiphenylenoxyds erhielt Vf. in geringer Ausbeute ein Öl (Kp. 278°), das wahrscheinlich als Dihydrodiphenylenoxyd anzusehen ist.

Über die Struktur des Tetrahydrodiphenylenoxyds sollen weitere Verss. Aufklärung verschaffen.

Im Anschluſs an die Unterss. des Diphenylenoxyds hat Vf. auch das Verhalten der analogen Dinaphtylen- und Phenylennaphtylenoxyde studiert. Zur Darst. des α-Naphtylenphenylenoxyds verfuhr Vf. genau nach den Angaben von v. ARX (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 1726) u. erhielt eine Verb. (F. 178—179°), die völlig mit dem vom genannten Autor beschriebenen α-Naphtylenphenylenoxyd übereinstimmte. Durch Eintragen von 25 g Na in die sd. Lsg. von 15 g des Oxyds in 250 g absol. Amylalkohol wurde diese Verb. reduziert. Das Reduktionsprod. gab Analysenzahlen, die nicht auf ein Hydronaphtylenphenylenoxyd, $C_{16}H_{16}O$, sondern auf die Formel $C_{20}H_{20}O$ stimmten, die einem *Oktohydrodinaphtylenoxyd* entsprechen würde. Farblose, schwach bläulich fluoreszierende Nadeln (aus A.), F. 128°. Vf. analysierte deshalb auch das ursprüngliche Oxyd, das ebenso, wie die aus demselben dargestellte Pikrinsäureverb. (F. 172°), auf α-Dinaphtylenoxyd stimmende Zahlen gab. α-Dinaphtylenoxyd, das durch Dest. von α-Naphtol mit Bleioxyd dargestellt worden war, gab bei der Reduktion das gleiche Hydroprod. Vf. glaubt, daſs α-Naphtylenphenylenoxyd mit α-Dinaphtylenoxyd identisch sei, und beabsichtigt, durch weitere Unterss. die Widersprüche zwischen den Angaben von v. ARX und seinen Versuchsergebnissen aufzuklären. (Monatshefte f. Chemie **22**. 561—76. 10/8. [23/5.*] Lab. der deutschen Univ. Prag.) ALEXANDER.

Enrico Rimini, *Über eine neue Reaktion der Aldehyde.* (Gaz. chim. ital. **31**. II. 84—93. — C. **1901**. II. 99.) ROTH.

F. Angelico und **S. Fanara**, *Untersuchungen über die Nitrohydroxylaminsäure.* (Vergl. ANGELI, Chem.-Ztg. **20**. 176; Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **5**. 120; **10**. I. 249; Gaz. chim. ital. **27**. II. 357; **30**. I. 593; C. **96**. I. 799. 843; **97**. II. 1093; **1900**. II. 362; **1901**. I. 1192.) I. Salze der Säure. Das Dinatriumsalz, $Na_2N_2O_3$, erhält man in reinerer Form, aber mit geringerer Ausbeute als nach ANGELI (l. c.), wenn man statt des Äthylnitrats Salpetersäuremethylester in methylalkoh. Lsg. verwendet. Das Kaliumsalz, $K_2N_2O_3$, in der früher (l. c.) beschriebenen Weise bereitet, ist ein krystallinisches, weiſses Pulver, all. in W. Ag-, Hg-, NH_4- und N_2H_4-Salze lieſsen sich nicht isolieren. Das Ca-Salz, aus der verd. abfiltrierten Lsg. von 2 g des Na-Salzes mittels 4,5 g einer 25°/₀ig. $CaCl_2$-Lsg. dargestellt, bildet durchscheinende Kryställchen der Zus. $CaN_2O_3 + 3^1/_2H_2O$, swl. in W., mit Mineralsäuren und auch mit Essigsäure sich zers., die auch bei 125° noch $^1/_2H_2O$ enthalten. Das Sr-Salz, $SrN_2O_3 + 1^1/_2H_2O$, feine Krystalle, analog wie das Ca-Salz bereitet, entspricht noch bei 100—120°, der Formel $SrN_2O_3 + H_2O$. Das Ba-Salz, $BaN_2O_3 + H_2O$, verliert bei 115° sein Krystallwasser. Das ihm ähnliche Cd-Salz, $CdN_2O_3 + H_2O$, aus dem entsprechenden Na-Salz mittels $CdSO_4$ erhalten, verliert bei 110° sein Krystallwasser unter geringer Zers., die bei 180° stärker wird u. bei 200° vollständig in $CdO + 2NO$ eingetreten ist. Das Pb-Salz, PbN_2O_3, mittels Bleinitrat bereitet, l. in überschüssigem Na-Salz, ist wenig stabil und zers. sich langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur. Das aus der konz. wss. Lsg. des K-Salzes mittels über-

schüssiger Cernitratlsg. gewonnene Cer-Salz erwies sich als ein höchst unbeständiges, basisches Salz der Zus. $Ce_2(N_2O_2)_3 \cdot Ce(OH)_3$. — Die beschriebenen Salze zers. sich sämtlich leicht beim Erhitzen, beim Natriumsalz, das bis 230° unverändert bleibt, ließen sich durch Schmelzen bei 280° die ersten Phasen dieser Zers. in Natriumnitrit und Natriumhyponitrit, die als die entsprechenden Silbersalze $AgNO_2$ und $Ag_2N_2O_2$ isoliert wurden, nachweisen.

II. Einwirkung der Salze auf die Aldehyde. (Vgl. auch Rimini, S. 99.) Die Rk. zwischen dem Rest (NOH)'' und den Aldehyden verläuft meist mit quantitativer Ausbeute und tritt bei den in W. l. Aldehyden (wie Acetaldehyd, Formaldehyd etc.) sofort, bei den wl. Aldehyden beim Erhitzen ein, und fügt man im letzteren Falle zur Beschleunigung der Rk. zweckmäßig etwas A. hinzu. Zur Isolierung der Hydroxamsäuren dampft man, handelt es sich um aliphatische Aldehyde, die Fl. im Vakuum ein, behandelt den Rückstand mit konz. A. u. fällt das Filtrat mit Kupferacetat. Bei den aromatischen Aldehyden ist es meist zweckmäßiger, die Fl. mit $BaCl_2$ zu fällen. Vf. weist auf den Wert dieser Rkk. hin, da die Hydroxamsäuren auch in den minimalsten Mengen mit $FeCl_3$ die charakteristische rotviolette Färbung geben.

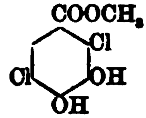
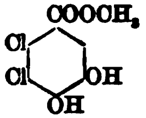
a. Aromatische Aldehyde. 1. Benzaldehyd. Zur wss. Lsg. des Na-Salzes (1 Mol.) fügt man 1 Mol. des Aldehyds, erhitzt auf 60° im Wasserbade, kocht nach etwa einer Stunde nach Zusatz von wenig W. noch $^1/_4$ Stunde, filtriert und fällt mit $BaCl_2$. Die aus dem Ba-Salze mittels verd. HCl bei Ggw. von Methylorange in Freiheit gesetzte u. mit Ä. extrahierte *Benzhydroxamsäure*, $C_7H_7O_2N$, weiße Nadeln, F. 129—131° unter Zers., giebt mit Kupferacetat ein hellgrünes Cu-Salz. — Auf diese Weise läßt sich z. B. auch der Benzaldehyd in Kirschlorbeerblättern nachweisen. — Auch die Bisulfitverbb. der Aldehyde, z. B. die des Benzaldehyds, geben in wss. Lsg. nach Zusatz von Na_2CO_3 beim Erhitzen mit dem Na-Salz der Nitrohydroxylaminsäure die charakteristische Farbenrk. der Benzohydroxamsäure mit $FeCl_3$ nach dem Neutralisieren mit verd. H_2SO_4. — 2. Anisaldehyd. Die aus 3 g Na-Salz, 3,35 g Anisaldehyd und wenig A. in der beim Benzaldehyd beschriebenen Weise bereitete *Anishydroxamsäure*, $C_8H_9O_3N$, aus Aceton glänzende Schüppchen, F. 165° unter Zersetzung, verhält sich ganz analog der Benzhydroxamsäure. — 3. Piperonal. Liefert auf analoge Weise wie die vorher beschriebenen Aldehyde die *Piperonalhydroxamsäure*, $C_8H_7O_4N$, aus Aceton weiße Krystalle, F. 172—173° unter Zers. — 4. Äthyläther des Salicylaldehyds. Da der Salicylaldehyd selbst schon mit $FeCl_3$ sich färbt und mit Nitrohydroxylaminsäure wenig zu reagieren scheint, hat Vf. den von Perkin (Liebig's Ann. **145**. 306) beschriebenen Äthyläther verwandt, der auch beim Erhitzen am Rückflußkühler aus dem Salicylaldehyd mittels C_2H_5J sich bildet. Dieser Aldehyd giebt mit dem Na-Salz und wenig A. die entsprechende *Hydroxamsäure*, $C_9H_{11}O_3N$, aus Bzl. + Ä., weiße Nadeln, F. 139°, die auch mit $FeCl_3$ die charakteristische Rotfärbung giebt, ein Cu-Salz liefert und beim Kochen mit verd. H_2SO_4 in Hydroxylamin und *Oxäthylsalicylsäure*, F. 19,4°, gespalten wird. — 5. Nitrobenzaldehyde. *o-Nitrobenzaldehyd* und *Nitropiperonal* reagieren nicht mit den Salzen der Nitrohydroxylaminsäure, *m-Nitrobenzaldehyd* liefert dagegen leicht die entsprechende *Hydroxamsäure*, $C_7H_6O_4N_2$, kleine weiße Krystalle, F. 153° unter Zers. — 6. Brompiperonal. Giebt, in allerdigs etwas dürftiger Ausbeute, die entsprechende *Hydroxamsäure*, $C_8H_6O_4NBr$, aus Aceton feine Krystalle, F. 180° unter Zers., die erst beim mehrstündigen Kochen mit verd. H_2SO_4 in die *Brompiperonylsäure*, F. 202°, und Hydroxylamin gespalten wird. — 7. m-Nitrosobenzaldehyd. Auch dieser Aldehyd (1 Mol.) reagiert mit den Salzen (2 Mol.) der Nitrohydroxylaminsäure in der beschriebenen Weise, doch ließ sich die entstandene *Hydroxamsäure*, Nadeln, F. 73—76° unter Zers., wegen ihrer großen Unbeständigkeit nicht näher untersuchen.

b. Aliphatische Aldehyde. 1. Önanthol. Die entsprechende *Hydroxamsäure*, $C_7H_{15}O_2N$, aus Bzl. weiße, glänzende Schuppen, F. 75—76°, erhielten Vff. (vgl. RIMINI, l. c.) mittels der Benzolsulfonhydroxamsäure. — 2. Formaldehyd. Derselbe reagiert äußerst heftig mit dem Na-Salz unter B. der *Formhydroxamsäure*. — 3. Acetaldehyd. Unter Kühlung fügt man zur wss. Lsg. des Na-Salzes den Aldehyd und verfährt in der angegebenen Weise. — Analog reagieren auch *Propion-*, *Butter-* und *Valeraldehyd*; von Diketonen *Glyoxal* und *Suberal* (F. der *Suberyldihydroxamsäure* 135° unter Zers.), u. sollen die Unterss. über diese Rkk. fortgesetzt werden. (Gaz. chim. ital. 31. II. 15—40. 23/8. [Juni.] Palermo. Chem.-pharmaz. Lab.)
ROTH.

Everhart P. Harding u. **Lillian Cohen**, *Darstellung von 2,5-Dimethylbenzaldehyd; die Bestimmung seiner Konstitution und Darstellung einiger seiner Derivate.* Die Unters. wurde zur Prüfung der Frage unternommen, ob bei der Darst. des Aldehyds aus Xylol nach der GATTERMANN-KOCH'schen Methode die Aldehydgruppe zu den Methylgruppen in eine andere als p-Stellung treten kann. Das Gemisch von Xylol, Aluminiumchlorid und Kupferchlorür wurde auf 40° gehalten. Die Zeit, bis zu welcher das Gemisch dickflüssig wurde, betrug 5—10 Stunden. Durch Einbringen in ein Gefäß mit Eis wurde die Doppelverb. mit $AlCl_3$ zers., der Aldehyd und unverändertes Xylol im Dampfstrom überdestilliert und mit Ä. aufgenommen. Der Aldehyd destilliert zwischen 219—229° (unkorr.) als farblose, sich rasch oxydierende und nach Benzaldehyd riechende Fl., welche mit Bisulfit keine feste Sulfitverb. giebt. — *2,5-Dimethylbenzoësäure* bildet sich aus dem Aldehyd bei Zutritt von Luft. Darst. durch Schütteln des Aldehyds mit einer Lsg. von NaOH. Nach Entfernung des gebildeten Alkohols mit W. und Ä. wurde die S. aus der wss. Lsg. durch Zusatz von HCl gefällt. Die aus 50 % A. krystallisierte S. schm. bei 124—125°. Farblose, mono- oder trikline Nadeln, l. in Methylalkohol, A., Toluol, Xylol, Bzl., Chlf. und Aceton, unl. in k. und h. W. Aus der Verschiedenheit der Eigenschaften ergiebt sich, daß das Oxydationsprodukt des Aldehyds weder p-Tolylessigsäure, noch 2,4- oder 3,4-Dimethylbenzoësäure ist. — *Aldazin des 2,5-Dimethylbenzaldehyds*, nach CURTIUS u. JAY (J. pr. Chem. 39. 43) dargestellt, gelber Nd., F. 114—114,5°, l. in Methyl- und Äthylalkohol, Ä., Bzl., Toluol, Xylol und Eg., unl. in W. — *Phenylhydrazon des 2,5-Dimethylbenzaldehyds*, gelblich-weißer Nd. krystallisiert aus Eg., F. 84—85,5°, l. in A., Methylalkohol, Ä., Bzl., Toluol und Xylol, unl. in W.; ist unstabil. — Das *Oxim* bildet farblose Krystalle, F. 83,5—84°, l. in den genannten Lösungsmitteln u. Eg., unl. in W. — *Benzidinderivat*, pleochroitische, gelbe Krystalle, F. 187,5°, l. in Bzl., Toluol, Chlf., wl. in Aceton u. PAe. — *Anilinderivat*, glänzende Tafeln, F. 51° (unkorr.), sll. in Ä., Methylalkohol, A., Bzl., Toluol, Xylol und PAe.; W. zers. die Verb. — *2,5-Dimethylzimmtsäure*, 1,25 g Anilin mit 2,5-Dimethylbenzaldehyd 3 Stunden auf Wasserbade mit Sicherheitsrohr erhitzen, dazu eine Lsg. von 1 g bei 100° getrockneter Malonsäure in A. geben und über Nacht stehen lassen. Nach Entfernung des Anilins u. Krystallisation aus PAe. bildet die S. weiße Nadeln, F. 176,5° (unkorr.), l. in Methyl- und Äthylalkohol; Ä., Chlf., PAe., Bzl., Toluol, Xylol und Aceton, unl. in k. W., ll. in h. W., addiert Br, resp. H unter B. von *2,5-Dimethylhydrozimmtsäure*, nadelförmige Krystalle, F. 111,5° (unkorr.). — *Trithioderivat des 2,5-Dimethylbenzaldehyds*, $[C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CHS]_3$, durch Einleiten von H_2S in die mit HCl versetzte alkoh. Lsg. des Aldehyds. Farblose, monokline Tafeln, F. 110°, l. in Bzl., A., Chlf., unl. in W. Molekulargewicht 454. (Journ. Amer. Chem. Soc. 23. 594—606. 2/9. University of Minnesota.) BÖTTGER.

G. Mazzara, *Über die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf den Methylester der Protokatechusäure. Dichlorprotokatechusäuren und Dichlorveratrumsäure.* II. Mitteilung. (Vergl. S. 585.) Der Dichlorprotokatechumethylester, F. 105°, unl. in

Ammoniumcarbonat, bildet mit diesem und anderen Ammoniumsalzen unl., durch Na_2CO_3-Lsgg. leicht zersetzliche Ndd., deren Unters. noch nicht abgeschlossen ist. Der isomere Dichlorester, F. 223—225°, verhält sich anscheinend ganz analog. Die aus den beiden isomeren Dichlorprotokatechusäuremethylestern durch Verseifung gewonnenen Dichlorprotokatechusäuren liefsen sich leicht wieder, fast quantitativ mittels A. und gasförmiger HCl esterifizieren, den Dichlormethylestern können darnach nur die Formeln I. und II. zukommen, u. ist wohl aus Analogie mit anderen Hydraten

I.  II. 

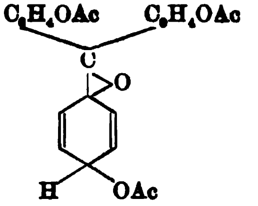
von Chloräthern, für den Ester, F. 105°, die Formel I. anzunehmen, ohne dafs jedoch diese Frage bisher sich entscheiden liefs.

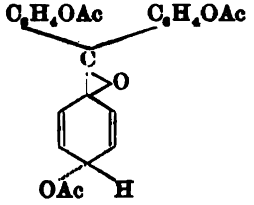
Experimenteller Teil. *Dichlorprotokatechusäure*, $C_6HCl_2(OH)_2COOH + 3H_2O$. B. Aus dem krystallwasserhaltigen Dichlorprotokatechusäuremethylester bei etwa einstündigem Kochen mit 35%ig. KOH im Wasserbade. Aus sd. W. lange, flockige, glänzende Nadeln, die, entwässert, unter kurz vorhergehender Schwärzung bei 220° schm. Die wss. Lsg. giebt mit Ferrisalzen eine blaue Färbung. Liefert in methylalkoh. Lsg. mit gasförmiger HCl unter Kühlung den obigen *Methylester* zurück, der, vorher entwässert und mehrmals aus Bzl. umkrystallisiert, den früher angegebenen F. zeigt, sonst aber bereits bei 97° schm. — Die aus dem Dichlorester, F. 223—225°, mittels 35%ig. KOH bereitete *Dichlorprotokatechusäure*, $C_6HCl_2(OH)_2COOH$, aus alkoh. W. glänzende Prismen, F. 239° unter Zers., bei 230° etwa sich schwärzend, giebt in wss. Lsg. mit Ferrisalzen ebenfalls Blaufärbung. — *Methylester der Dichlorveratrumsäure*, $C_6HCl_2(OCH_3)_2COOCH_3$. B. Beim 20-stündigen Erhitzen von 5 g Dichlorprotokatechusäure, F. 239°, mit 3 g KOH und 15 g CH_3J bei Ggw. von CH_3OH im Einschmelzrohr auf 120°. Aus dem in verd. Na_2CO_3-Lsg. unl. Teil durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus alkoh. W. kleine Prismen, F. 95—96°. Liefert bei der Verseifung die entsprechende *Dichlorveratrumsäure*, kleine Krystalle, F. 182 bis 183°, swl. in W., die sich wieder fast quantitativ in den *Ester*, F. 95—96°, zurückführen liefs. Aus diesem Verhalten der Dichlorprotokatechusäure, F. 239°, folgt, dafs auch sie und ihr Ester, F. 223°, das Carboxyl nicht zwischen zwei Chloratomen stehend haben kann. (Gaz. chim. ital. **31**. II. 94—104. 23/8. [Mai.] Padua. Chem. Institut.) Roth.

Carl Rundqvist, *Über die Kaffeegerbsäure*. Nach Hlasiwetz (Liebig's Ann. **142**. 219) liegt in der Kaffeegerbsäure eine ätherartige Verb. der Kaffeesäure mit einem Kohlehydrat vor. — Vf. hat die Unters. der Kaffeegerbsäure wieder aufgenommen und zunächst nachgewiesen, dafs im Kaffee *Rohrzucker* enthalten ist, und zwar fand er im Domingokaffee 5,928%, im Guatemalakaffee 6,292%. Zur Gewinnung der Kaffeegerbsäure erwies sich folgendes Verf. als recht geeignet: Man extrahiert den ohne vorheriges Trocknen fein pulverisierten Kaffee mit w. Chlf., um Fett und Caffeïn zu entfernen, zieht ihn darauf mit möglichst kleinen Mengen w. absol. Methylalkohols aus, engt die Auszüge stark ein und filtriert sie noch h. in k. Ä. hinein, wobei die Ca- u. Mg-Salze der Kaffeegerbsäure in Pulverform gefällt werden. Man reinigt sie durch Aufnehmen in Methylalkohol und Wiederausfällen durch Ä. Um aus diesem Salzgemisch die freie S. zu gewinnen, wurde dasselbe in wss. Lsg. durch neutrales Bleiacetat gefällt, das Pb-Salz in alkoh. Suspension durch H_2S zers., das Filtrat in einer CO_2-Atmosphäre zum Sirup eingeengt und letzterer im Vakuum über P_2O_5 ausgetrocknet. Auf diese Weise wurde eine hellgelbe, biegsame, durchsichtige M. erhalten, die indessen nicht auf konstantes Gewicht gebracht werden konnte.

Als eine zur Analyse geeignete Verb. erwies sich die *Hexaacetylverbindung der Kaffeegerbsäure*, die durch stundenlanges Erhitzen des eben erwähnten Sirups mit Na-Acetat, Eg. und Essigsäureanhydrid u. Reinigen des Rohprod. durch Kochen der alkoh. Lsg. mit Tierkohle dargestellt wurde. Amorphes, graues, aufserordentlich stäubendes, luftbeständiges Pulver von der Zus. $C_{34}H_{32}O_{12}(OOCH_3)_6$, F. 94° unter Zers., unl. in W. und Ä., wl. in k. A., ll. in h. A., Aceton und Chlf.; wird beim Reiben stark elektrisch, nimmt in wss. Suspension eine beträchtliche Menge Brom auf. — Diesbezügliche Verss. haben weiter ergeben, dafs die Kaffeegerbsäure beim Erhitzen mit 5%ig. H_2SO_4 auf dem Wasserbade Kaffeesäure, aber, entgegen den Angaben Hlasiwetz's, keinen Zucker abspaltet, also nicht zu den Glucosidsäuren gehört. (Pharm. Post **34.** 425—26. 11/8. [Juni.] Ekenäs [Finnland.].) Düsterb.

J. Herzig und **P. Wengraf**, *Zur Kenntnis der Carbinolverbindungen des Triphenylmethans und seiner Derivate.* Herzig und Smoluchowski (Monatshefte für Chemie **15.** 73; **17.** 191) haben aus dem Aurin zwei isomere, von der Carbinolformel des Aurins sich ableitende Acetylverbb. erhalten, bei denen sich in beiden Fällen die Hydroxylgruppe nicht nachweisen liefs, und denen sie deshalb unter Annahme einer der Baeyer'schen Hydrophtalsäureisomerie analogen Isomerieform die Formeln I. und II. erteilten. Die vorliegenden Unterss. sind in der Absicht unternommen, die

I. 

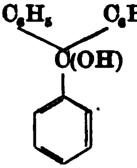
II. 

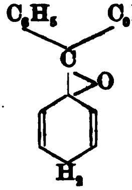
Natur und die Funktionen der Hydroxylgruppe in derartigen Carbinolverbb. zu ermitteln.

Analoge Isomerien, wie beim Aurin, konnten bei der Rosolsäure u. andeutungsweise bei dem von Döbner (Liebig's Ann. **217.** 227; Ber. Dtsch. chem. Ges. **12.** 1463) dargestellten Benzaurin beobachtet werden. Da sich in diesen Fällen die Hydroxylgruppe vollkommen indifferent verhält, untersuchten Vff. die Alkyläther, die O. Fischer (Liebig's Ann. **206.** 132) aus dem Carbinol des Bittermandelölgrüns u. Rosenstiel (C. r. d. l'Acad. des sciences **120.** 192. 264. 331) aus dem des Krystallvioletts (Hexamethyltriamidotriphenylcarbinol) dargestellt haben, da diese Verbb. als Beweise für die Hydroxylgruppe in den Carbinolverbb. gelten können. In beiden Fällen ergab die Äthoxylbestimmung die für Alkyläther berechneten Zahlen. Die Indifferenz der Hydroxylgruppe in den erwähnten Acetylverbb. könnte durch die Annahme erklärt werden, dafs die Hydroxylgruppe durch ihre Lage in ihrer Reaktionsfähigkeit behindert sei. Dann ist jedoch nicht einzusehen, wodurch die Hydroxylgruppe im Acetylaurin stärker beeinflufst sein soll, als in den Carbinolen des Bittermandelölgrüns oder Krystallvioletts.

Bei der Unters. des Triphenylcarbinols, des einfachsten dieser Carbinole, fanden Vff., dafs sich auch die Rkk. dieser Verb. nicht auf Grund einer einfachen Formel erklären lassen. Das Triphenylcarbinol giebt mit A. und verd. SS. äufserst leicht Alkyläther. Dagegen wirken Alkalien auf das Carbinol nicht ein. Die von Hemilian (Ber. Dtsch. chem. Ges. **7.** 1204) durch Einw. von Na auf die Lsg. des Carbinols in Toluol dargestellte Natriumverb. ist stark hygroskopisch und zerfällt mit W. sofort in NaOH und Carbinol. Mit Jodalkyl giebt sie keinen Alkyläther, sondern reines Triphenylcarbinol. Mit Zn und Eg. läfst sich das Carbinol leicht zu Triphenylmethan reduzieren. Der Äthyläther des Carbinols wird durch verd. SS.

leicht verseift, ist aber gegen Alkalien vollkommen resistent. Das Acetylderivat kann durch Umkrystallisieren aus A. quantitativ in den Äthyläther, letzterer durch Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid in die Acetylverb. übergeführt werden. Das Carbinol kann nur mit Acetylchlorid, aber nicht mit Essigsäureanhydrid acetyliert werden. Da dieses Verhalten mit keinem der bekannten Hydroxylverbb. vollkommen in Einklang zu bringen ist, glauben Vff., dafs auch für das Triphenylcarbinol zwei tautomere Formeln (III. und IV.) angenommen werden müssen.

III. 

IV. 

Acetylrosolsäure, $C_{26}H_{24}O_7$. Das Einwirkungsprod. von Natriumacetat u. Essigsäureanhydrid auf Rosolsäure läfst sich durch A. in zwei Fraktionen trennen. In A. wl. Fraktion F. 167—168°; ll. Fraktion F. 144—146°. — *Benzaurindiacetat*, $C_{23}H_{18}O_5$. Durch Erhitzen von Benzaurin mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohre auf 100° konnten Vff. nur in einem von zehn Fällen das von Döbner beschriebene Diacetat F. 116—119° erhalten. Dagegen wurde leicht durch Acetylieren eine Verb. F. 144 bis 146° erhalten, die auf ein Diacetat des Benzaurins stimmende Analysenzahlen u. bei der Reduktion mit Zn und Eg. eine mit dem von Russanow (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1944) dargestellten Diacetat des Dioxytriphenylmethans (F. 108—110°) identische Verb. gab. — Der Methyläther des Bittermandelölgrüns und der Äthyläther des Krystallvioletts (F. 143—145°) konnten nur durch Umkrystallisieren aus 0,1% KOH-haltigem A. rein erhalten werden. — Der *Triphenylcarbinoläthyläther* (vergl. Hemilian, Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**. 1204; Mamontoff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 230; C. **97**. II. 408) wird am besten durch Einw. von 3%ig., alkoh. HCl auf das Carbinol dargestellt. Glasglänzende, monokline (v. Lang) Krystalle (aus A.), F. 78—80°. — *Triphenylcarbinolacetat* (vergl. Allen und Kölliker, Liebig's Ann. **227**. 116). Da der Ester durch A. in den Äther umgewandelt wird, läfst sich die Verb. am besten durch Auflösen in Bzl. u. Fällen mit PAe. reinigen. (Monatshefte f. Chemie **22**. 601—14. 10/8. [23/5.*] I. Chem. Lab. d. Univ. Wien.) Alexander.

Max Bamberger und **Arthur Praetorius**, *Autoxydationsprodukte des Anthragallols*. (I. Mitteilung.) Die alkal. Lsg. des Anthragallols verfärbt sich beim Stehen an der Luft. Zur Aufklärung der dabei stattfindenden Veränderung leiteten Vff. längere Zeit Luft durch eine stark alkal. Anthragallollsg. Im Reaktionsgemische konnte nach dem Ansäuern Wasserstoffsuperoxyd nachgewiesen und durch Ä. ein *schwefelgelber Körper* isoliert werden, dessen Analyse auf die Formel $C_{12}H_{10}O_5$ stimmende Zahlen gab. Tafelförmige Krystalle, F. 197°, l. in Ä., A., W., in Alkalien mit blutroter Farbe. Beim Kochen mit Silbercarbonat entsteht ein Ag-Salz, $C_{12}H_8O_5Ag_2$. Durch Schütteln einer Lsg. der Verb. in sehr verd. KOH mit Dimethylsulfat wird ein *Methylderivat*, $C_{12}H_9O_5 \cdot CH_3$, gebildet. Gelbe Nadeln (aus A.), F. 135°. Dieselbe Verb. kann durch Methylierung mit CH_3J, sowie durch Kochen der angesäuerten methylalkoh. Lsg. der Substanz erhalten werden. Mit Phenylhydrazin giebt die Verb. $C_{12}H_{10}O_5$ ein orangerotes Derivat. (Monatshefte f. Chemie **22**. 587—89. 10/8. [17/5.*] Lab. für allgem. Chemie der Techn. Hochschule. Wien.)

Alexander.

W. R. Orndorff u. **C. E. Brewer**, *Die Konstitution des Galleïns und Cöruleïns*. (Vgl. die vorläufige Mitteilung Journ. Amer. Chem. Soc. **23**. 425; C. **1900**. II. 99.)

Die Vff. geben zunächst eine umfassende historische Übersicht der Entwickelung der Ansichten betreffs der Struktur der Phtaleïne mit besonderer Berücksichtigung des Galleïns und Cöruleïns. Die wichtigsten in Betracht kommenden Arbeiten sind die von BAEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **4**. 457. 658; LIEBIG's Ann. **183**. 2; **202**. 36) und von BUCHKA (LIEBIG's Ann. **209**. 251). Eine Anzahl von Irrtümern in der Arbeit des letzteren Vf.'s sind schon von HERZIG (Monatshefte f. Chemie **13**. 425) nachgewiesen. Die Verfasser haben einen Teil der BUCHKA'schen Arbeit wiederholt und neue Unterss. angestellt, um die Konstitution des Galleïns und Cöruleïns aufzuklären.

Experimenteller Teil. I. Galleïn. *Galleïn* hat neben saurem Charakter auch schwach basische Eigenschaften. Von H_2S oder SO_2 wird es nicht angegriffen. Leitet man durch die Lsg. in KOH Luft, so geht die blaue Färbung in braun über, das Galleïn wird oxydiert. In der braunen Lsg. bewirkt HCl heftiges Aufschäumen. Aus der alkoh. Lsg. fällt KOH ein blaues Kaliumsalz. Die wss. Lsg. giebt mit Bleiacetat ein basisches Pb-Salz, $C_{20}H_8O_7(PbOH)_4$, dunkelblaues Pulver. Daſs BUCHKA's *Galleïnacetat* ein Tetracetat ist, erwiesen Vff. durch Bestimmung der Acetylgruppen, indem sie die Verb. mit H_2SO_4 verseiften, die freie H_2SO_4 mit Na_2HPO_4 entfernten und die Essigsäure im Dampfstrom destillierten. Es bildet trikline Krystalle vom F. 241°. *Galleïntetrabenzoat* schm. bei 226°. — *Galleïntetracetat* erhält man am besten, wenn man 5 g Galleïn, 5 g Na-Acetat und 20 g Acetanhydrid am Rückfluſskühler 15 Min. kocht, dann 2 g Zinkstaub hinzufügt und noch 15 Minuten kocht. Die Lsg. gieſst man in W. und krystallisiert das bald fest werdende Öl aus Essigsäure um. Die Verb. ist triklin. Ag-Salz, $C_{20}H_9O_7(CH_3CO)_4Ag$, bildet weiſse M., welche sich am Licht dunkel färbt, sich beim Erhitzen zers. und in A. unl. ist. BUCHKA's Hydrogalleïnacetat und Gallolacetat erwiesen sich als vollkommen identisch mit dem Galleïntetracetat.

Galleïnmethylester, $C_{19}H_{13}O_2(OH)_3COOCH_3$, dunkelrote Krystalle, welche bei 280° noch nicht schm., l. in A., Ä., Chlf., mit roter Farbe, unl. in Bzl. — *Galleïnäthylester*, $C_{19}H_{13}O_2(OH)_3COOC_2H_5$, Krystalle, welche bei durchfallendem Licht rot, bei reflektiertem grün sind, l. in A., Ä., Chlf. und Essigäther mit roter Farbe. Die B. dieser Ester zeigt die Ggw. einer Carboxylgruppe im Galleïn. Beim Erhitzen von Galleïn mit Phenylisocyanat entsteht *Galleïntriphenylcarbamat*, $C_{20}H_9O_7(CONHC_6H_5)_3$, welches man durch Lösen in Chlf. u. Fällen mit PAe. reinigt. Hellgelbe Krystalle, F. unscharf unter Zers., l. in A. und Aceton mit grüner Fluorescenz. Löst sich in Na_2CO_3-Lsg. mit Purpurfarbe, welche durch S. in rot übergeht, in KOH mit der blauen Farbe des Galleïns infolge von Verseifung. Die B. des Triphenylcarbamats beweist die Ggw. dreier Phenylhydroxylgruppen im Galleïn. — Kocht man Galleïn in methylalkoh. Lsg. mit KOH u. Methyljodid und destilliert den A. und das Jodmethyl ab, so bleibt ein Rückstand, welcher sich durch Behandlung mit 1 %ig. KOH-Lsg. in einen alkalilöslichen und einen alkaliunlöslichen Teil trennen läſst. Die alkal. Lsg. enthält *Galleïntrimethyläther*, $C_{20}H_9O_6(OCH_3)_3$, farblose, trikline Krystalle aus A. oder Ä., F. 229°, l. in A. und Aceton mit zart rosaroter Farbe; die Lsg. in Bzl. ist farblos. Gegen Alkalien verhält er sich wie Phenolphtaleïn. Beim Erhitzen mit Na-Acetat u. Acetanhydrid entsteht *Trimethylgalleïnmonacetat*, $C_{20}H_8O_4(OCH_3)_3\cdot(C_2H_3O)$. Nadelförmige monokline oder trikline Krystalle, F. 197°, l. in A., Aceton und Chlf., unl. in k. wss. KOH-Lsg.

Der bei der Darst. des Trimethyläthers erhaltene alkaliunl. Rückstand lieferte bei Behandlung mit 50 %ig. A. zwei Verbb., eine gefärbte und eine farblose, welche sich beide als *Galleïntetramethyläther*, $C_{20}H_8O_3(OCH_3)_4$, erwiesen. Der *gefärbte Äther* bildet dunkelrote monokline Krystalle, F. 199°, l. in A., Ä., Chlf. mit roter Farbe. Bei Verseifung mit Na_2CO_3 entsteht Galleïntrimethyläther, die Verb. stellt daher den Monomethylester des Trimethylgalleïns dar. Der *farblose Äther* krystallisiert

aus verd. A. in nadelförmigen monoklinen oder triklinen Krystallen, F. 195°, l. in A. u. Chlf., unl. in wss. KOH-Lsg. auch beim Kochen. — Analog wurden die entsprechenden Äthylverbb. erhalten. — *Galleïntriäthyläther*, $C_{20}H_9O_4(OC_2H_5)_3$, bildet farblose Krystalle, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. In Alkali löst er sich mit roter Farbe, ähnlich Phenolphtaleïn. — *Galleïntetraäthyläther*, $C_{20}H_8O_3(OC_2H_5)_4$, besteht in zwei Modifikationen. Die *gefärbte Form* bildet dunkelrote, monokline Krystalle, F. 155°, l. in A., Aceton, Chlf., Essigäther, unl. in k. verd. Alkali. Bei Verseifung mit Na_2CO_3 oder KOH entsteht der Triäthyläther. Der *farblose Äther* schm. bei 144°, ist l. in A., Aceton, Chlf., unl. in wss. KOH auch beim Kochen. — Beim Kochen von Gallin mit KOH in alkoh. Lsg. und Methyljodid entsteht *Gallinpentamethyläther*, $C_{20}H_9O_2(OCH_3)_5$, farblose Krystalle aus A. und Essigsäure, F. 127°, ll. in A., Aceton und Essigsäure, unl. in k. Alkalien.

II. Cöruleïn. Die Verb. ist im Gegensatz zu Galleïn unl. in Sodalsg. In Anilin löst es sich mit blauer, in Pyridin mit grünlichblauer Farbe; letztere wird durch Essigsäure pupurrot. In W. suspendiert, geht es beim Einleiten von SO_2 in Lsg., fällt aber beim Kochen wieder aus. Buchka's *Cöruleïnacetat* erwies sich als ein *Triacetat*, $C_{20}H_7O_6(C_2H_3O)_3$. Behandelt man Cöruleïn so, wie es bei der Darst. des Galleïntrimethyläthers angegeben ist, so erhält man ebenfalls einen Rückstand, welcher teils alkalilöslich, teils unl. ist. Die aus der alkal. Lsg. durch S. erhaltene Fällung läfst sich durch A. in zwei Verbb. trennen, welche beide *Cöruleïnmonomethyläther*, $C_{20}H_9O_5(OCH_3)$, darstellen. Der *leichter l. Körper* bildet Krystalle, welche sich in Aceton und Pyridin mit purpurner, in A. und Anilin mit grünlichblauer, in KOH-Lsg. mit hellgrüner Farbe lösen. Der *in Alkohol wenigerlösliche Äther* bildet dunkle Krystalle, welche sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen zers. und l. sind in A., Anilin, Pyridin und KOH mit olivenbrauner Farbe. Aus dem erwähnten Alkali unl. Rückstand liefs sich durch A. *Cöruleïntrimethyläther*, $C_{20}H_7O_3(OCH_3)_3$, in kleiner Menge isolieren. Nadelförmige Krystalle, rot im durchscheinenden, grün im reflektierten Licht. L. in A. mit lichtroter, ll. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe, unl. in Alkalien auch beim Kochen. — Entsprechend dem Methylester entsteht *Cöruleïnmonoäthylester*, $C_{20}H_9O_5(OC_2H_5)$, in seinen Eigenschaften dem Monomethylester gleichend. — Buchka's Cörulintetracetat ist in Wirklichkeit ein *Pentacetat*, $C_{20}H_7O_6(C_2H_3O)_5$ und zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Theoretischer Teil. I. Galleïn. Wie die Unters. zeigt, besitzt Galleïn eine Carboxyl- und drei Phenolhydroxylgruppen. Es kommt ihm daher die Konst. I. zu. In manchen Verbb. aber reagiert es nach der tautomeren Form II. Von der chinoiden Form I. leiten sich alle gefärbten Derivate ab, die Monoester, Tri- und Tetraalkyläther, das Triphenylcarbamat (III.) und die gefärbten Salze.

$$\text{I.}\quad \underset{\displaystyle COOH}{C_6H_4}\cdot \underset{\displaystyle \overset{\|}{O}}{C}\!<\!\begin{matrix}C_6H_2(OH)_2\\ C_6H_2(OH)\end{matrix}\!>\!O \qquad \text{II.}\quad \underset{\displaystyle CO}{C_6H_4}\cdot \underset{\displaystyle -O}{C}\!<\!\begin{matrix}C_6H_2(OH)_2\\ C_6H_2(OH)_2\end{matrix}\!>\!O$$

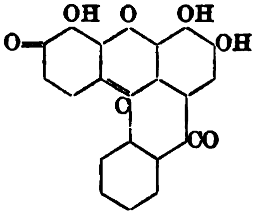
Die laktoide Form II. besitzen die farblosen Tri- und Tetraalkyläther, das von Albert dargestellte Anilid und das von Georgescu erhaltene Tetrabenzolsulfonat.

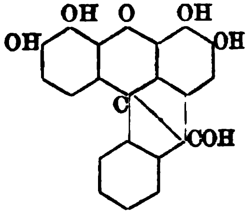
$$\text{III.}\quad \underset{\displaystyle COOH}{C_6H_4}\cdot \underset{\displaystyle \overset{\|}{O}}{C}\!<\!\begin{matrix}C_6H_2(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)_2\\ C_6H_2(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\end{matrix}\!>\!O \qquad \text{IV.}\quad \underset{\displaystyle COOH}{C_6H_4}\cdot CH\!<\!\begin{matrix}C_6H_2(OH)_2\\ C_6H_2(OH)_2\end{matrix}\!>\!O$$

Das einzige Reduktionsprod. des Galleïns mit Zinkstaub in saurer oder alkal. Lsg. ist das *Gallin* (IV.). Die Formel erklärt leicht die B. eines Tetraacetats und eines Pentamethylderivats (V.).

$$\text{V.}\quad \underset{\displaystyle COOCH_3}{C_6H_4}\cdot CH\!<\!\begin{matrix}C_6H_2(OCH_3)_2\\ C_6H_2(OCH_3)_2\end{matrix}\!>\!O$$

II. Cörulein. Diese Verb. ist das Phtalidein des Galleïns u. entsteht, indem im letzteren die Hydroxylgruppe des Phtalsäureresters mit einem H-Atom eines der Pyrogallolreste als Wasser austritt. Sie besitzt wahrscheinlich die Konstitution VI. Hiernach scheint die Existenz dreier Monoalkyläther möglich, von denen zwei beschrieben sind. Die genaue Bestimmung der Methylgruppen in diesen Verbb. ist noch nicht möglich.

VI. 

VII. 

Cörulin entsteht aus Cörulein durch Addition von zwei H-Atomen und besitzt die Konstitution VII (Amer. Chem. J. **26**. 97—158. 30/8. [März.] Ithaca, N. Y. Cornell University. Chem. Lab.) FAHRENHORST.

F. Angelico u. E. Calvello, *Über die β-Nitrosopyrrole.* (Vgl. ANGELICO und SPICA, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 8. I. 218; C. **99**. II. 341 u. ANGELI u. ANGELICO, Gaz. chim. ital. **30**. II. 268; C. **1900**. II. 1080.) Bei Einw. von Amylnitrit auf die Pyrrole bei Ggw. von Natriumäthylat entstehen die Natriumsalze der entsprechenden *Nitrosoverbb.*, die im Vergleich mit den früher (l. c.) beschriebenen Salzen der β-Nitrosoindole, weniger l. in W. sind und insensiver gelb gefärbte wss. Lsgg. geben. Die mittels CO_2 in Freiheit gesetzten Nitrosopyrrole reagieren leicht mit Acetanhydrid, Benzoylchlorid etc.

Experimenteller Teil. *Nitrosotriphenylpyrrol*, $C_{22}H_{16}ON_2$ (Formel I.) B. Das aus *Desylacetophenon*, $C_6H_5COCH(C_6H_5)CH_2COC_6H_5$, 10 g, durch einfaches

I. $C(:NOH)-C(C_6H_5) \geq N$ / $C(C_6H_5)=C(C_6H_5)$

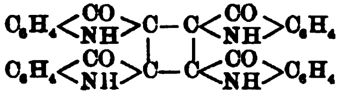
II. $C(:NO \cdot C_2H_5)-C(C_6H_5) \geq N$ / $C(C_6H_5)=C(C_6H_5)$

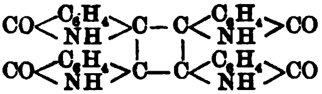
III. $C(:NOH)-C(CH_3) \geq N$ / $CH=C(C_6H_5)$

Kochen mit 30 g Eg. und 10 g Ammoniumacetat bereitete *α-α-β-Triphenylpyrrol* wird (5 g), in A. gel., zu einer alkoh. Lsg. von 0,4 g Natrium gegeben und nach dem Abkühlen mit Eis vorsichtig mit 2 g Amylnitrit versetzt. Nach mehreren Stunden behandelt man mit W., erhitzt bis zur völligen Lsg., filtriert und leitet CO_2 ein. Aus sd. Bzl. gelbbraune Schüppchen, F. 197—199° unter Zers., aus A. goldgelbe, glänzende Nädelchen. Die Lsg. des Natriumsalzes giebt mit $AgNO_3$ einen rotbraunen, mit $FeCl_3$ einen gelbroten, mit $BaCl_2$ einen rotbraunen, mit $PtCl_4$ einen gelbroten, mit $CuSO_4$ einen gelbgrünen und mit Uranacetat einen ziegelroten Nd., sämtlich unl. im Überschuſs des Reagenzes. — *Äthyläther des Nitrosotriphenylpyrrols*, $C_{24}H_{20}ON_2$ (Formel II.). B. Beim Erhitzen von 1 Atom Na in A. mit 1 Mol. des Nitrosopyrrols und 1 Mol. C_2H_5J. Aus PAe. rotbraune Nädelchen, F. 125°. — *Benzoylderivat des Nitrosotriphenylpyrrols*, $C_{29}H_{20}O_2N_2$. B. Zu einer abgekühlten Lsg. von 0,5 g Nitrosopyrrol in 50 ccm 10%ig. NaOH fügt man tropfenweise Benzoylchlorid bis zum wahrnehmbaren Überschuſs. Aus Bzl. dunkelrote Nädelchen, F. 189°. — *Nitrosotriphenylpyrrol* und *Phenylisocyanat*, $C_{29}H_{21}O_2N_3 = C_4(C_6H_5)_3 \cdot (NO \cdot CONHC_6H_5)N$. B. Auf Zusatz von 0,15 g Phenylisocyanat zu einer abgekühlten Lsg. von 0,5 g Nitrosopyrrol in Bzl. Aus Bzl. dunkelrote Nädelchen, F. 142°. — *Nitroso-α-α-diphenylpyrrol*, $C_{16}H_{12}ON_2 = C_4H(C_6H_5)_2(NOH)N$. B. Aus der abgekühlten alkoh. Lsg. von 2,5-Diphenylpyrrol (vgl. KAPF u. PAAL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 3053), 1 Mol., und Na (1 Atom) mittels Amylnitrit (1 Mol.). Aus

Bzl. oder Xylol kleine siegelrote Nädelchen, F. 204° unter Zers. Liefert mit Phenylisocyanat ein graubraunes *Pulver*, F. 193—194°. — *Nitroso-2,5-phenylmethylpyrrol*, $C_{11}H_{10}ON_2$ (Formel III.). B. Das durch Kochen von Acetophenonaceton, $C_6H_5CO \cdot CH_2CH_2COCH_3$, mit Eg. und Ammoniumacetat bereitete *2,5-Phenylmethylpyrrol* wurde in alkoh. Lsg. bei Ggw. von alkoh. Na mit Amylnitrit versetzt. Gelbbraunes, alkalilösliches Pulver, das bei etwa 160° sich sehr stark bräunt, aber auch bei 240° noch nicht geschm. ist. Reagiert auch mit Phenylisocyanat. Die Untersuchung wird fortgesetzt. (Gaz. chim. ital. **31**. II. 4—14. 23/8. [Juni.] Palermo. Chem. pharm. Laboratorium.) Roth.

Wilhelm Vaubel, *Über die Molekulargröfse des Indigblaues und des Indigrots.* Wenn man Indigblau mit A., Alkali und Zinkstaub unter Luftabschlufs zusammenbringt, so wird dasselbe unter B. einer tiefroten Fl. in Lsg. gebracht. Ist genügend Zinkstaub vorhanden, so geht die Reduktion weiter, und es bildet sich eine gelbgrün fluoreszierende Lsg. von Indigweifs. Die Umwandlung des Indigweifs erfolgt in umgekehrtem Sinne, wenn man eine Spur Luft zuläfst. Die B. der tiefrot gefärbten Körper als Zwischenprod. bei der Umwandlung von Indigblau in Indigweifs deutet Vf. in der Weise, dafs hier eine neue Hydroverb. des Indigblaues vorliegt. Durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung weist Vf. nach, dafs Indigo im festen Zustande mindestens das Molekulargewicht 524 hat, in p-Toluidinlsg. besitzt er noch dasselbe Molekulargewicht, in Anilinlsg. und im Gaszustand nur das halbe. Es zerfällt also hierbei die Indigomolekel in zwei gleich grofse Bestandteile. Der Zusammenhalt der grofsen Molekel ist ein verhältnismäfsig geringer. Das Gleiche gilt auch für das Indigrot. Auch dieses bildet eine braunrot gefärbte Zwischenverb. bei der Reduktion. Auch ihm kommt in festem Zustande u. in p-Toluidinlsg. das Molekulargewicht 524 zu. Die Formeln wären also:


Indigo.


Indigrot.

(Chem.-Ztg. **25**. 725—26. 26/8.) Woy.

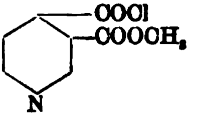
Hans Meyer, *Über Esterbildung bei Pyridincarbonsäuren.* Wie Vf. früher (Monatshefte f. Chemie **22**. 109; C. **1901**. I. 1052) festgestellt hat, werden die Orthodicarbonsäuren des Pyridins durch $SOCl_2$ glatt in die Anhydride übergeführt. In der vorliegenden Abhandlung zeigt Vf., dafs sich die aus den Anhydriden leicht erhältlichen sauren Ester durch $SOCl_2$ in Estersäurechloride überführen lassen, aus denen durch die betreffenden Alkohole leicht einfache oder gemischte neutrale Ester dargestellt werden können.

Phtalsäuremethylesterchlorid, $C_6H_4(COOCH_3)(COCl)$. B. Durch einstündiges Kochen von Phtalsäureanhydrid mit der zehnfachen Menge CH_3OH dargestellter saurer Phtalsäureester wird mit überschüssigem $SOCl_2$ gelinde erwärmt. Farbloses, leicht bewegliches Öl, das bei —18° zähe wird, ohne zu erstarren. Spaltet sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade in Phtalsäureanhydrid und Chlormethyl. Giebt mit CH_3OH den Dimethylester (Kp. 280—282°), mit C_2H_5OH *Phtalsäuremethyläthylester*, $C_6H_4(COOCH_3)(COOC_2H_5)$. Farbloses, schwach riechendes Öl, Kp. 285—287°. — Phtalsäuremonoäthylester giebt analog das *Phtalsäureäthylesterchlorid*, $C_6H_4(COOC_2H_5)(COCl)$, das Zelinsky (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1010) mittels PCl_5 oder PCl_3 nicht rein erhalten konnte.

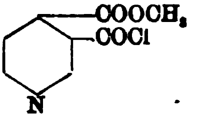
Chinolinsäure-α-methylester-β-chlorid, $C_5H_3N(COOCH_3)(COCl)$, entsteht aus dem sauren Chinolinsäuremethylester (s. Kirpal, Monatshefte f. Chemie **21**. 957; C. **1901**.

I. 329) beim Erwärmen mit $SOCl_2$. Farblose Nadeln, F. 126° (im geschlossenen Röhrchen unter Zers.). Giebt beim Übergiefsen mit CH_3OH das *Chlorhydrat des Chinolinsäuredimethylesters*, $C_5H_3N(COOCH_3)_2 \cdot HCl$. Farblose, hygroskopische Nadeln, F. 56°, die durch Schütteln mit Chlf. und Sodalsg. in den freien Neutralester (vergl. ENGLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1787) übergeführt werden. F. 53–54°. Mit absol. Äthylalkohol giebt das Esterchlorid *Chinolinsäure-α-methyl-β-äthylester*, $C_5H_3N(COOCH_3)(COOC_2H_5)$. Farb- und geruchloses, bei —10° nicht erstarrendes Öl, Kp. 250—255° (unter Zers.). Bildet ein zerfliefsliches Chlorhydrat u. giebt mit konz. HCl-haltiger Platinchlorwasserstoffsäure ein *Platindoppelsalz*, $(C_{10}H_{11}O_4N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Orangerote, dicke Krystalle (aus HCl-haltigem A.), F. 165° im offenen, 167° im geschlossenen Röhrchen unter Zers. — *Chinolinsäure-α-äthylester-β-chlorid* wird analog wie das Methylesterchlorid erhalten. F. 163° (im geschlossenen Röhrchen). Wird durch absol. Äthylalkohol in den von ENGLER (l. c.) beschriebenen neutralen Ester (Kp. 280—285°), mit CH_3OH in *Chinolinsäure-α-äthyl-β-methylester*, $C_5H_3N \cdot (COOC_2H_5)(COOCH_3)$, übergeführt. Farbloses Öl, Kp. 254—258° (unter Zers.). — *Platindoppelsalz*. Strohgelbe Nadeln (aus HCl-haltigem A.), F. 174° im offenen, 178° im geschlossenen Röhrchen unter Zers.

Durch Einw. von $SOCl_2$ auf sauren Cinchomeronsäuremethylester wird *Cinchomeronsäuremethylesterchlorid* gebildet, für das die beiden nebenstehenden Formeln in Betracht kommen. Seidenglänzende Nadeln, F. 183° im offenen, 180° im geschlossenen Röhrchen unter Zers. Giebt mit absol. CH_3OH das Chlorhydrat des neutralen Esters (F. 141°), mit



und



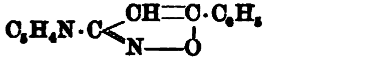
wss. NH_3 das Diamid (F. 190°).

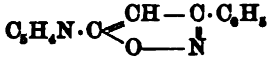
Von der *α-β-γ*-Pyridintricarbonsäure vermochte RINT (Monatshefte f. Chemie **18**. 223; C. **97**. II. 308) nur Dialkylester darzustellen. $SOCl_2$ wirkt nur träge auf die Säure ein. Das Reaktionsprod. giebt mit CH_3OH den salzsauren Dimethylester (F. 173—175°). Dagegen geben die Dialkylester mit $SOCl_2$ leicht gut krystallisierte Chloride. Das Pyridintricarbonsäuredimethylesterchlorid giebt mit CH_3OH leicht u. quantitativ den von RINT vergeblich gesuchten *α-β-γ-Pyridintricarbonsäuretrimethylester*, $C_5H_2N(COOCH_3)_3$. Chlorhydrat, zerfliefsliche Nadeln, F. 68°. Der freie Ester bildet glänzende Nädelchen (aus Essigäther), F. 97°. Auf analoge Weise kann *α-β-γ-Pyridintricarbonsäuretriäthylester*, $C_5H_2N(COOC_2H_5)_3$, erhalten werden, flüssig, Kp. 300—305°. Chlorhydrat, seidenglänzende Nadeln, F. 61°, wl. in konz. HCl. (Monatshefte f. Chemie **22**. 577—86. 10/8. [23/5.*] Chem. Lab. der deutschen Universität Prag.) ALEXANDER.

R. Tscherne, *Über Kondensationen des Isonikotinsäureesters*. Vf. beschreibt die durch Kondensation von Isonikotinsäureäthylester mit Aceton und mit Acetophenon erhaltenen Diketone 4-(*α-γ*-Diketobutyl-)pyridin und 4-(*α-γ*-Diketopropylphenyl-)pyridin u. Derivate derselben. — *4-(α-γ-Diketobutyl-)pyridin*, $C_5H_4N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. B. Eine äther. Lsg. von 5 g Isonikotinsäureäthylester und 1,5 g Aceton wird unter Kühlung zu alkoholfreiem, aus 1 g Na bereitetem Natriumäthylat zutropfen gelassen. Nach 48-stündigem Stehen wird das Reaktionsgemisch in W. gelöst, mit Bzl. überschichtet, bis zur Klärung CO_2 eingeleitet und mit Bzl. ausgeschüttelt. Farblose Nadeln, F. 62°, Kp_{18}. 145—147°, ll. in A., Ä., Bzl., wl. in W. Die alkoh. Lsg. giebt mit $FeCl_3$ dunkelrote Färbung. Wird durch konz. Alkalien erst nach längerem Kochen in Aceton und Isonikotinsäure gespalten. Chloroplatinat, $C_{18}H_{20}O_4N_2PtCl_6$, rotbraune, glänzende Blättchen (aus 1 konz. HCl + 1 H_2O), Zersetzungspunkt 228°. — *Jodmethyladditionsprodukt*, $C_{10}H_{12}O_2NJ$, goldgelbe Nadeln (aus W.). — Durch

Einw. von Hydroxylamin konnte nur ein *Monoxim des 4-(α-γ-Diketobutyl-)pyridins*, $C_5H_4N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(NOH) \cdot CH_3$, erhalten werden. Farblose, glänzende Krystalle (aus A.), F. 164—165°, ll. in Ä., wl. in A. und W. — Durch Kochen der absol. alkoh. Lsg. des Kondensationsproduktes mit Anilinchlorhydrat wird ein *Anilid*, $C_5H_4N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(NC_6H_5) \cdot CH_3$, gebildet. Gelbliche Blättchen (aus Lg.), F. 103—104°, ll. in Ä., Bzl., A., mit roter Farbe in verd. HCl; unl. in W. Wird beim Kochen mit verd. Alkalien und verd. HCl unter Abscheidung von Anilin zersetzt. Durch zweistündiges Erwärmen mit der 10—15-fachen Menge konz. H_2SO_4 wird das Anilid unter Abspaltung von Wasser in *Methylpyridilchinolin*, $C_5H_4N \cdot C_9H_5N \cdot CH_3$, übergeführt. Weifse Krystalle (aus Lg.), F. 101—102°, ll. in A., Ä., Bzl., h. Lg.; unl. in W.

4-(α-γ-Diketopropylphenyl-)pyridin, $C_5H_4N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus Isonikotinsäureester und Acetophenon analog dem Acetonkondensationsprodukt. Farblose Nadeln (aus Lg.), F. 80°, Kp_{18}. 233°, ll. in A., Bzl.; unl. in W. Die alkoh. Lsg. giebt mit $FeCl_3$ tiefrote Färbung. Wird durch verd. SS. und Alkalien leicht gespalten. Chlorhydrat, $C_{14}H_{11}O_2N \cdot HCl$, grünlichgelbe, seidenglänzende Nadeln (aus verd. HCl), wl. in A. und W. Chloroplatinat, $C_{28}H_{24}O_4N_2PtCl_6$, dunkelgelbes, kryst. Pulver, wl. in W. und A. — Ein Oxim konnte durch Einw. von Hydroxylamin auf 4-(α-γ-Diketopropylphenyl-)pyridin nicht dargestellt werden, dagegen wird durch mehrstündiges Erwärmen des Kondensationsproduktes mit Hydroxylaminchlorhydrat in absol. alkoh. Lsg. ein *Isoxazolderivat*, $C_{14}H_{10}ON_2$, gebildet, dem, je nachdem die :NOH-Gruppe in die α- oder γ-Stellung eingetreten ist, die Formel I. oder II. zukommt.

I. 

II. 

Weifse, silberglänzende Blättchen, F. 165°, ll. in Bzl.; wl. in k. A.; unl. in W.; sowie in wss. und alkoh. KOH. Wird durch KOH und verd. SS. auch bei längerem Kochen nicht zersetzt. (Monatshefte f. Chemie 22. 615—26. 10/8. [23/5.*] I. Chem. Lab. d. Univ. Wien.) Alexander.

Ernst Schmidt, *Über Papaveraceenalkaloide. VII. Mitteilung.* Vf. bespricht die Ergebnisse der von R. Fischer u. M. Wintgen ausgeführten Unterss. über die Alkaloide von Sanguinaria canadensis, Eschscholtzia californica, Glaucium luteum und Chelidonium majus (s. die vier folgenden Reff.) im Zusammenhang. Hervorzuheben ist, dafs es dem Vf. gelang, *Sanguinarin* auch in der Wurzel von Chelidonium majus nachzuweisen, ferner, dafs die Formel des *Protopins* neuerdings zu $C_{20}H_{19}NO_5$ und die des *β*- u. *γ-Homochelidonins* zu $C_{21}H_{23}O_5N$ festgesetzt wurde, während die Formel des α-Homochelidonins, $C_{21}H_{21}O_5N$, vorerst bestehen bleibt. Zum Schlufs giebt Vf. eine Mitteilung von Prof. Hans Meyer, Marburg, über die *physiologische Wirkung des Glaucins* wieder. Diese äufsert sich in einem Starr- und Unerregbarwerden der quergestreiften Muskeln und Erlöschen der Sensibilität der betroffenen Extremität, ferner in einer Lähmung des Herzens u. wahrscheinlich auch der Gefäfse und endlich in einer leichten Hirnnarkose, verbunden mit epileptiformen Krämpfen. (Arch. der Pharm. 239. 395—408. 6/7. u. 18/8. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) Düsterbehn.

Richard Fischer, *Über die Alkaloide von Sanguinaria canadensis.* (Vgl. König und Tietz, Arch. der Pharm. 231. 145. 161; C. 93. I. 785. 983.) *Chelerythrin* ist äufserst empfindlich gegen SS. u. wird bereits durch die CO_2 der Luft gelb gefärbt. Es krystallisiert nach König und Tietz mit 1 Mol. A. = $C_{21}H_{17}O_4N + C_2H_5OH$, F. 203°. Vf. hat versucht, durch Gebrauch alkoholfreier Lösungsmittel das alkoholfreie Alkaloid darzustellen, indessen stellte sich heraus, dafs die Zus. u. der F. des Chelerythrins von den angewandten Fällungs- und Lösungsmitteln abhängig ist. — *Sanguinarin* krystallisiert auch aus einem Gemisch von Chlf. und A. in feinen, zu

Büscheln vereinigten Nadeln, F. 211°. Zus., in Übereinstimmung mit der Angabe KÖNIG's, $C_{20}H_{15}O_4N + \frac{1}{2}C_2H_5OH$. — Sanguinaria-*Homochelidonin*, $C_{21}H_{23}O_5N$: Die von KÖNIG als β- und γ-Homochelidonin bezeichneten Verbb. lassen sich durch geeignete Fällungs-, bezw. Lösungsmittel in einander überführen. Es handelt sich also um keine strukturelle, sondern höchstens um eine physikalische Isomerie. Je nach dem angewandten Fällungsmittel, der Temperatur, Konzentration u. Natur des Lösungsmittels erscheint die eine oder die andere Form, und zwar nach den Verss. des Vf.'s γ-Homochelidonin entweder mit oder ohne, β-Homochelidonin stets ohne Lösungsmittel (Essigäther, A.). Krystalle, welche bei 100° keinen Gewichtsverlust zeigen, aber bei 159° sintern, um erst bei 169° vollständig zu schmelzen, sind nach Ansicht des Vf.'s Gemische beider Arten. — Sanguinaria-*Protopin*, $C_{20}H_{19}O_5N$, F. 206 bis 207°, ist nach den von SCHWANTKE ausgeführten krystallographischen Unterss. identisch mit dem aus Chelidonium isolierten Protopin. (Arch. der Pharm. 239. 409—420. 18/8. Marburg. Pharm-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Richard Fischer, *Über die Alkaloide von Eschscholtzia californica.* Aus den getrockneten, zur Blütezeit gesammelten Pflanzen isolierte Vf. *Protopin* u. β-, resp. γ-*Homochelidonin*. Aufser diesen beiden Alkaloiden sind wahrscheinlich auch sehr geringe Mengen von *Chelerythrin* u. *Sanguinarin* in der Pflanze enthalten, dagegen kann die Abwesenheit von Morphin wohl als feststehend angesehen werden. Die nähere Unters. des Protopins u. Homochelidonins ergab ihre Identität mit den vom Vf. aus der Sanguinaria canadensis (s. vorst. Ref.) isolierten Verbb. (Arch. der Pharm. 239. 421—25. 18/8. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Richard Fischer, *Über die Alkaloide von Glaucium luteum.* Die Wurzel und das Kraut der zur Blütezeit gesammelten Pflanzen wurden getrennt untersucht. Im Kraut sind Glaucin und Protopin, in der Wurzel Protopin und wahrscheinlich auch geringe Mengen von Chelerythrin und Sanguinarin enthalten, dagegen liefs sich Homochelidonin weder in der Wurzel, noch im Kraut nachweisen. — *Glaucin*, $C_{21}H_{25}O_4N$. Klare, schwach gelb gefärbte, gut ausgebildete, stark lichtbrechende Prismen und Tafeln, die den von SCHWANTKE ausgeführten krystallographischen Unterss. zufolge dem rhombischen System angehören. F. 119—120°, wl. in k., etwas leichter in h. W., swl. in Bzl. und Toluol, viel leichter in Ä., ll. in A., Essigäther, Aceton und Chlf., erweicht in sd. W., ohne zu schm., $[\alpha]_D = +113{,}3°$ ($c = 5{,}0449$), $+114{,}1°$, wenn die Lsg. mit dem gleichen Vol. A. verd. wurde, bildet mit $HgCl_2$ ein in weifsen, zwischen 130 u. 140° schm. Nadeln krystallisierendes Doppelsalz, mit $PtCl_4$ u. $AuCl_3$ rötliche, amorphe Ndd. Das freie Alkaloid ist in reinem Zustande geschmacklos, seine Salze schmecken schwach bitter. Das Chlorhydrat geht aus saurer Lsg. in Chlf. über, wodurch das Glaucin von dem es begleitenden Protopin getrennt werden kann. Die Salze des Glaucins reagieren in wss. Lsg. neutral, das Chlorhydrat in Chlf.-Lsg. sauer.

Mit den Alkaloidreagenzien giebt Glaucin sehr empfindliche u. charakteristische Farbenrkk. Von konz. H_2SO_4 wird es unter vorübergehender schwacher Gelbfärbung farblos gel.; die Lsg. wird in der Kälte allmählich, rascher bei 100° himmelblau, im letzteren Fall bald beständig dunkelblau bis violett. Wasserzusatz bewirkt einen Umschlag in Bräunlichrot, NH_3 sodann einen blauen Nd., welch' letzterer durch verd. SS. schmutzig braun gefärbt, aber nicht gel. wird. Eine Lsg. des Alkaloids in konz. H_2SO_4 wird durch eine Spur $K_2Cr_2O_7$ erst grün, dann schmutzig braun. Konz. HNO_3 färbt einen Krystall des Glaucins momentan grün u. löst ihn dann zu einer tief rötlich braunen Fl., verd. HNO_3 löst das Glaucin zunächst farblos, doch nimmt die Lsg. bald ebenfalls eine beständige rotbraune Farbe an. FROEDE's Reagens erzeugt zunächst eine grüne, dann eine blaue bis indigoblaue Farbe, die an trockener

Luft sich nach 15 Min. vom Rande her charakteristisch verfärbt. Mit MANDELIN's Reagens tritt erst eine hell-, dann eine dunkelgrüne Färbung auf, die nach 15 Min. in der Mitte blau und schließlich in der ganzen Masse violett wird. ERDMANN's Reagens färbt das Glaucin zunächst hellblau, dann berlinerblau und schließlich grünlichblau.

Chlorhydrat, $C_{21}H_{25}O_4N \cdot HCl + 3H_2O$, weiße, seidenglänzende Krystalle, ll. in W. und A., werden bei 100° wasserfrei und schm. dann unscharf bei 232°; die Legg. färben sich an der Luft u. am Licht bald rötlichbraun. — Bromhydrat, $C_{21}H_{25}O_4N \cdot HBr$, schwach rosa gefärbte Krystallnadeln, F. 235° unter Grünfärbung, schwerer l. als das Chlorhydrat; die h. alkoh. Lsg. färbt sich rasch rotbraun. — Das Glaucin ist eine tertiäre Base, die vier Methoxylgruppen enthält $= C_{17}H_{13}(OCH_3)_4N$; sie bildet ein Jodmethylat von der Zus. $C_{21}H_{25}O_4N \cdot CH_3J$, fast farblose Krystalle, F. 216° unter Bräunung, sl. in h. W. und h. A., l. in Chlf.; die letztere Lsg. färbt sich an der Luft rasch gelb. — Bei der Ausführung der Methoxylbestimmung nach ZEISEL wurden weiße, glänzende, stark reduzierend wirkende Krystallnadeln des Jodhydrats, $C_{17}H_{13}(OH)_4N$, F. 225—235° u. Zers., ll. in W., weniger ll. in A., erhalten. — Das Glaucium-*Protopin* war identisch mit dem aus Sanguinaria und Eschscholtzia isolierten. (Arch. d. Pharm. **239**. 426—37. 18/8. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

M. Wintgen, *Über die Alkaloide von Chelidonium majus.* (Vgl. A. HENTSCHKE, Arch. der Pharm. **226**. 622; C. **88**. 1270; F. SELLE, Arch. der Pharm. **228**. 96. 441; C. **90**. I. 589; II. 705 und J. A. TYRER, Apoth.-Ztg. **12**. 442.) *Chelidonin*, $C_{20}H_{19}O_5N \cdot H_2O$, F. 135—136°, verliert sein Krystallwasser vollständig erst oberhalb 100°, läßt sich in Ggw. von Jodeosin als Indikator nicht titrieren, $[\alpha]_D$ bei 20° = +115,24° in 96%ig. A. (p = 2), +117,21° in Chlf. (p = 2), +150,59° in 96%ig. A. (c = 1). — Phosphat (Präparat von E. MERCK), $C_{20}H_{19}O_5N \cdot H_3PO_4$. — Jodhydrat, $C_{20}H_{19}O_5N \cdot HJ$, entgegen den Angaben von ORLOFF (Pharm. Z. f. Rußl. **36**. 214; C. **97**. I. 1214) nicht gelb gefärbte, sondern farblose — freilich lichtempfindliche — Krystalle. — Sulfat, $[\alpha]_D$ bei 20° = +90,56° in W. (c = 2). — Durch zweistündiges Erhitzen von Chelidonin mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade entsteht *Monoacetylchelidonin*, $C_{20}H_{18}(C_2H_3O)O_5N$, Blättchen, F. 160—161°. — Au-Salz, $C_{20}H_{18}(C_2H_3O)O_5N \cdot HCl + AuCl_3$, gelber, amorpher Nd., F. 155°. — Pt-Salz, $[C_{20}H_{18}(C_2H_3O)O_5N \cdot HCl]_2PtCl_4$, gelblichweißer, amorpher Nd., F. 204°. — Durch einstündiges Erhitzen von Chelidonin mit der doppelten Menge Benzoësäureanhydrid entsteht das *Monobenzoylchelidonin*, $C_{20}H_{18}(C_7H_5O)O_5N$, farblose Krystalle, F. 210 bis 211°. — Die Verss., das Chelidonin durch nascierenden H in eine Hydroverb. überzuführen, verliefen negativ, desgl. die Oxydationsverss.

Auf Zusatz von überschüssigem Bromwasser zu einer 1%ig. Lsg. des Chelidonins in verd. H_2SO_4 entsteht ein Perbromid, welches in alkoh. Lsg. durch Reduktionsmittel oder durch längeres Erwärmen in *Monobromchelidonin*, $C_{20}H_{18}O_5NBr$, schwach gelb gefärbte Krystalle aus Essigäther, F. 230° unter Zers., l. in verd. Mineralsäuren, übergeführt wird. — Pt-Salz, $(C_{20}H_{18}O_5NBr \cdot HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$, amorpher, schwach gelb gefärbter Nd., F. des getrockneten Salzes 231°. — Au-Salz, $C_{20}H_{18}O_5NBr \cdot HCl + AuCl_3$, gelber, amorpher Nd., F. 157—158°. — Bei der Einw. von H_2O_2 auf eine konz. Lsg. des Chelidonins in verd. H_2SO_4 nimmt dieses eine Atom O in peroxydartiger Bindung auf u. geht in das *Oxychelidonin*, $C_{20}H_{19}O_6N + H_2O$, tafelförmige Krystalle, F. oberhalb 250°, swl. in W., etwas leichter in verd. A. und verd. H_2SO_4, über. Das Oxychelidonin regeneriert bereits bei dem Vers., das Goldchloriddoppelsalz darzustellen, die Ausgangsbase, ebenso bei der Einw. von SO_2 u. nascierendem H, setzt dagegen aus KJ kein Jod in Freiheit (vergl. das Oxycytisin von FREUND u. FRIEDMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 615; C. **1901**. I. 837).

Protopin, $C_{20}H_{19}O_5N$, F. 207°. — Au-Salz, $C_{20}H_{19}O_5N \cdot HCl + AuCl_3$, rotbraune,

warzenförmige M. — Pt-Salz, $(C_{20}H_{19}O_5N\cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, gelbes, krystallinisches Pulver. — *Chelerythrin*, $C_{20}H_{17}O_4N + C_2H_5OH$, F. 203—204°. — Au-Salz, $C_{20}H_{17}O_4N\cdot HCl + AuCl_3$, braune Nadeln aus A. — Pt-Salz, $(C_{20}H_{17}O_4N\cdot HCl)_2\cdot PtCl_4$, tiefgelber, krystallinischer Nd. — Sulfat, $C_{20}H_{17}O_4N\cdot H_2SO_4 + 2H_2O$, goldgelbe, in k. W. wl. Nadeln. — *β-Homochelidonin*, $C_{21}H_{23}O_5N$, F. 159—160°. — *γ-Homochelidonin*, $C_{21}H_{23}O_5N$, F. 169°, krystallisiert aus A. mit $^1/_2$ Mol. A., F. 169 bis 170°, verwittert und verliert den Krystallalkohol bei 100°. — Au-Salze des *β*- u. *γ*-Homochelidonins, $C_{21}H_{23}O_5N\cdot HCl + AuCl_3$, blutrot gefärbte Warzen aus A., schm. beide bei 187°. — Pt-Salze, $(C_{21}H_{23}O_5N\cdot HCl)_2PtCl_4$ + aq., gelbes, amorphes Pulver. (Arch. der Pharm. **239**. 438—51. 18/8. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Adolf Jolles, *Beiträge zur Kenntnis der Eiweifskörper*. (Monatshefte f. Chemie **22**. 505—26. — C. **1901**. II. 134.) ALEXANDER.

Physiologische Chemie.

Fr. Kutscher u. **J. Seemann**, *Beitrag zur Kenntnis der Verdauung im Dünndarm*. Vorläufige Mitteilung. Um zu erfahren, ob die Trypsinwirkung im Darme bei der B. peptonartiger Körper stehen bleibt oder noch weiter geht, haben Vff. bei einem Hunde den nach Fleischfütterung aus einer Dünndarmfistel ausfliefsenden Chymus untersucht, nachdem jede Portion zuvor zur Verhinderung weiterer Trypsineinwirkung sofort nach dem Auffangen aufgekocht worden war. Die Flüssigkeit gab keine Biuretreaktion, lieferte dagegen Leucin, Tyrosin und Lysin. (Centr.-Bl. f. Physiol. **15**. 275—76. 17/8. [8/8.] Marburg a. L. Physiol. Inst.) BURIAN.

E. Meissl und **Wilhelm Bersch**, *Untersuchungen über den Stoffwechsel des Schweines bei Fütterung mit Zucker, Stärke und Melasse*. Vff. studierten die Einw. von Rohzucker, resp. Melasse auf den Stoffwechsel des Schweines, um zu ermitteln, ob diese Stoffe mit Vorteil bei der Mästung zu verwenden sind. Zu diesem Zwecke wurde in ausgedehnten Versuchsreihen, deren Technik im Original genau beschrieben und durch Abbildungen erläutert ist, der gesamte Stoffwechsel zweier Schweine einerseits bei gewöhnlicher Gerste- oder Kartoffelkost, andererseits bei einer Kost, in welcher ein grofser Teil der Nahrungsmittel durch Rohzucker oder Melasse ersetzt war, untersucht. Jedes der Tiere wurde sowohl in jugendlichem ungemästetem, als auch in bereits angemästetem Zustande zum Vers. herangezogen. Von den Ergebnissen sollen hier nur die auf den (Fleisch- und Fett-) Ansatz bezüglichen angeführt werden:

Ansatz von Fleisch und Fett pro Tag.

Nr. des Versuchstieres	Zustand des Versuchstieres	Periode	Hauptfutter	Ansatz in Grammen von Fleisch	Ansatz in Grammen von Fett	Gesamt-Ansatz
I.	Jung, unmästet	A	Zucker	155,0	70,9	225,9
		B	Gerste	180,8	96,7	277,5
		C	Stärke	192,5	82,5	275,0
		D	Melasse	255,6	52,5	308,1
		E	Melasse	336,8	51,6	388,4
	Bereits angemästet	F	Kartoffel	274,4	271,7	546,1
		G	Gerste	228,5	262,0	490,5
		H	Melasse	104,2	270,7	374,9

Nr.	Zustand des Versuchstieres	Periode	Hauptfutter	Ansatz in Grammen von Fleisch	Ansatz in Grammen von Fett	Gesamt-Ansatz
II.	Jung, ungemästet	I	Melasse	148,8	114,7	263,5
		J	Gerste	82,4	100,8	183,2
		K	Melasse	96,6	61,5	158,1
	Bereits angemästet	L	Melasse	333,7	200,1	533,8
		M	Kartoffel	354,4	121,9	476,3
		N	Melasse	351,8	148,0	499,8

Nach diesen Zahlen erfährt der Fleischansatz durch Melassefütterung bei jungen Tieren (D, E, I, K) eine deutliche Erhöhung, bei älteren Tieren (H, L, N) eher eine Verminderung. Dagegen wird der Fettansatz durch die Melassefütterung bei jungen Tieren ein wenig herabgesetzt, während er bei schon angemästeten Tieren dadurch gesteigert wird. Bei der Billigkeit der Melasse u. bei dem Umstande, daſs Fleisch und Fett der mit Melasse gefütterten Schweine eine tadellose Beschaffenheit zeigen, erscheint die Rübenmelasse demnach als ein sehr geeignetes Mastfutter für Schweine. Wenig geeignet für diesen Zweck ist dagegen nach den sub A angeführten Zahlen der Rohzucker. Bezüglich aller anderen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Z. landw. Vers. Wes. Öst. 4. 805—921. 27/8. Wien. Landw.-chem. Vers.-Stat.) Burian.

Gärungschemie und Bakteriologie.

F. A. F. C. Went, *Monilia sitophila (Mont.) Sacc., ein technischer Pilz Javas.* (Schluſs von S. 650.) Vf. hat die Ernährungsbedingungen der Monilia eingehend studiert; zu den Kohlehydraten, welche für die Monilia einen hohen Nährwert besitzen, gehören Raffinose, Maltose, Stärke und Xylose; die technische Fruktose erwies sich als sehr guter Nährstoff, während die reine Substanz zu den schlechten Nährstoffen zu rechnen ist. Von N-haltigen Stoffen bewährte sich auſser Pepton das Tyrosin, wenn Glucose als C-Quelle diente, bei Ggw. von Glycerin auch das Alanin. Die Ernte des Pilzes ist auch von der Konzentration der Nährlsgg. abhängig. Der Pilz kann anaërobiotisch leben und dabei A. und Ester bilden. Beim technischen Gebrauche des Pilzes spielt wahrscheinlich die Esterbildung eine gewisse Rolle u. kommen vielleicht noch in Betracht: 1. die Spaltung der Fette (Arachisöl), 2. die Peptonisierung und weitere Zers. der Eiweiſsstoffe, 3. die Verzuckerung der Stärke und 4. die Lsg. der Cellulose. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 7. 591—98. 10/8. [März.] Utrecht.) Proskauer.

Herr, *Ein Beitrag zur Verbreitung säurefester Bacillen.* Die säurefesten Bacillen finden sich nicht nur auf Gräsern und im Kuhdünger, sondern auch auf dem Timotheesamen u. den Getreidekörnern, sowie im Heustaub. Am meisten verbreitet sind sie jedoch in der Ackererde, und es ist wohl wahrscheinlich, daſs sie hier unter besonderen Verhältnissen eine gröſsere Rolle spielen, und die Erde das vorwiegende Element u. das groſse Reservoir ist, aus dem die säurefesten Bacillen auf die Gräser und die anderen erwähnten Objekte und von da in die Milch gelangen. (Z. Hyg. 38. 201—4. 27/8. Hyg. Inst. Breslau.) Proskauer.

M. W. Beijerinck, *Über oligonitrophile Mikroben.* Unter „Oligonitrophilen" versteht Vf. „diejenigen Mikroben, welche bei freier Konkurrenz mit der übrigen Mikrobenwelt sich in Nährmedien entwickeln ohne absichtlich zugefügte N-Verbb.,

aber auch ohne dafs Fürsorge getroffen wird, um die letzten Spuren dieser Verbb. zu entfernen". Sie haben das Vermögen, den freien atmosphärischen N binden und zu ihrer Ernährung verwenden zu können. Ihre Entw. kann man stattfinden lassen: 1. im Lichte, auf Kosten der atmosphärischen CO_2, wobei die durch Chromophyll gefärbten Oligonitrophilen zu erwarten sind; 2. bei Ggw. von C-Nahrung im Dunkeln, wobei farblose Oligonitrophile wachsen. Vf. berichtet über die erstere Art der Anhäufung. Die diesbezüglichen Verss. sind noch nicht abgeschlossen, da sie lange Zeit beanspruchen. Die vorliegenden Angaben beziehen sich auf die Oligonitrophilie bei Cyanophyceen, auf die Aërobiose und Anaërobiose bei olignonitrophilen (meso- und polynitrophylen) Bakterien. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 7. 561 bis 582. 10/8.) Proskauer.

Max Mosse und **Kurt Tautz**, *Untersuchungen über Berberin.* Das salzsaure Berberin übte schon im $^1/_2$%ig. Zusatz eine wachstumshemmende und baktericide Kraft aus, und machte sich diese Einw. durch längeren Kontakt mit den Bakterien (Bact. coli) in immer stärkerem Maſse geltend. Das Alkaloid hemmt die Bildung des Indols und der flüchtigen Fettsäuren, d. h. wichtiger Prodd. der Eiweifsfäulnis, ferner die Keimung und Entw. der Sporen von Mucor in 1%ig. Lsg., diejenige der Erbsen in 0,2%ig. Lsg.; in 0,1%ig. Berberinlsg. keimten zwar die Erbsen, aber sie erreichten nur einen verhältnismäſsig schwachen Grad von Entw. Vff. wiesen dann nach, dafs das Berberin eine die Assimilation der Pflanzen hemmende Kraft hatte u. das Wachstum ihrer Versuchsobjekte (Hyacinthen) in 0,3%ig. Lsg. sehr stark beeinträchtigte. Eine 0,1%ige Lsg. scheint dagegen wenig Einfluſs auf das Wachstum entwickelter Pflanzen zu äuſsern, denn die in eine solche Lsg. gesetzten Exemplare von Elodea canadensis trieben schon nach 10 Tagen ca. 1 cm lange Sprosse.

Für Tiere (Kaninchen, Frösche, Hühner, Mäuse) ist das Berberin als ein starkes Gift zu bezeichnen; es bewirkt starke Abmagerung und Erschlaffung, beeinfluſst das Nervensystem, indem es eine Herabsetzung der Reflexerregbarkeit im allgemeinen und eine lokale Schädigung der Nerven hervorruft. Es ist ein Nierengift und erzeugt in kurzer Zeit eine akute hämorrhagische Nephritis; ferner ruft es Leukocytose hervor. Eine Einw. auf die Milz war nach keiner Richtung hin festzustellen. Infolge der die Reflexerregbarkeit herabsetzenden Wirkung des Berberins konnte bei Fröschen eine Behinderung, in einzelnen Fällen sogar eine Aufhebung der Giftwirkung des Strychnins bemerkt werden. — Weder bei den mit Berberin behandelten Tieren, noch nach Einspritzung von Witte'schem Pepton wurde eine Zunahme des Gesamtumfanges der H_2O_2 zerlegenden Funktion des Blutes trotz der Zunahme der Leukocyten beobachtet. (Z. klin. Med. 43. Heft 3 u. 4. Berlin. Lab. Med. Univ.-Poliklin.) Proskauer.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Kruse, *Hygienische Beurteilung des Thalsperrenwassers.* Das Oberflächenwasser, welches den Thalsperren zuflieſst, erleidet in den Staubecken Veränderungen, die es zu einem unverdächtigen Genuſsmittel machen. Es befreit sich darin von seinen Bakterien, klärt sich von suspendierten Stoffen und erfährt einen Ausgleich der Temperatur. Die Selbstreinigung des W. im Stauweiher kann bei Hochw. Störungen erleiden, die um so weniger ins Gewicht fallen, je bedeutender die absolute Gröſse und Tiefe des Staubeckens, je günstiger das Verhältnis des Beckeninhaltes zu der Menge des zu- und abflieſsenden W., je weiter die Mündungsstellen der Zuflüsse von der Sperrmauer entfernt sind. Es ist im übrigen Aufgabe des Technikers, Einrichtungen zu treffen, um den Wasserkörper der Sperre vor plötzlichen Erschütterungen zu schützen. — Wenn die Stauweiher flach sind, wenn sie unreine Zuflüsse empfangen,

und der Beckenboden nicht gründlich von allen organischen Resten gesäubert worden ist, kann das W. innerhalb der Sperre zu gewissen Jahreszeiten unappetitliche Eigenschaften annehmen. Es bleibt dann meist nichts übrig, als das Thalsperrenwasser durch Rieselung oder Sandfiltration zu schönen.

Es empfiehlt sich weiteres Material, das zur Beurteilung der Thalsperrenfrage dienen könnte, zu sammeln, besonders ist es nötig, die Beschaffenheit des Thalsperrenwassers durch regelmäfsige bakteriologische Unterss. zu kontrollieren. Die Frage, ob Grund- oder Thalsperrenwasser für die Versorgung von Städten vorzuziehen ist, läfst sich nur von Fall zu Fall beantworten. Unzweifelhaft ist aber das W. gut angelegter u. betriebener Thalsperren dem W. vieler Grundwasserwerke durchaus gleichzustellen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **20.** Heft 5 u. 6; Sep. v. Vf. Bonn. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Max Gruber und **Max Hamburg**, *Gutachten des k. k. Sanitätsrats über das Desinfektions- u. Desodorisationsmittel Sanatolyn.* Das Präparat stellt eine schwarzbraune, nach Teer und SO_2 riechende Fl. von stark saurer Rk. dar; D^{15}. 1,26. Es ist mit W. und A. in allen Verhältnissen mischbar; dieses Gemisch ist trübe und intensiv sauer. Das Sanatolyn enthielt:

KW-stoff	Spuren	Zusammen Kresol	17,53 °/₀
Freies Kresol	4,46 °/₀	Freie Schwefelsäure	17,86 „
Gebundenes Kresol	13,07 „	Schwefelsäure in Kresolsulfonsäure	9,68 „
Zusammen H_2SO_4	27,54 „	Asche	0,91 „

Wenn man annimmt, dafs die durch Dest. abgeschiedene Kresolmenge im Sanatolyn als Kresylchwefelsäure vorhanden ist, und dafs die Sulfosäuren ausschliefslich Kresolmonoschwefelsäuren sind, so berechnet sich die Zus. des Sanatolyns wie folgt:

Kresylschwefelsäuren	7,76 °/₀	Freie Säure (als SO_3 berechnet)	21,72 °/₀
Kresolsulfonsäuren	22,75 „	An Basen gebundene Säure	0,98 „
Freie und mit Basen verbundene Schwefelsäure			14,56 „

Dieses Ergebnis stimmt mit der Angabe des Darstellers des Sanatolyns überein, dafs dasselbe durch Mischung von sogen. 100 °/₀iger Carbolsäure mit überschüssiger konz. Schwefelsäure unter Beigabe von Ferrosulfat und Verdünnung mit W. hergestellt sei.

Das Präparat ist dem *Sanatol* ähnlich zusammengesetzt, das nach den Vff. besteht aus:

Kresolen	H_2SO_4	Kresylsulfonsäure	freie, bezw. gebundene H_2SO_4	freie H_2SO_4	KW-stoffe
16,67	21,54	28,97	9,21	17,28	ca. 4 °/₀.

Das Sanatol enthält nur Spuren von Asche.

Das Sanatolyn dürfte wohl die gleiche Desinfektionswirkung ausüben, wie das darauf von GRUBER untersuchte Sanatol, und demnach in 1, 2 u. 3 °/₀igen Lsgg. in solchen Fällen, wo es sich nur um sporenfreie Bakterien handelt, verläfsliche Desinfektion herbeiführen, wogegen die Sporen selbst durch konzentriertere Sanatollsgg. nicht sicher werden vernichtet werden.

Vermöge seiner äufseren Eigenschaften und wegen seines hohen Gehaltes an freien SS. ist das Sanatolyn jedenfalls nur zur groben Desinfektion und nur dort anwendbar, wo es nicht mit Dingen in Berührung kommen kann, die durch H_2SO_4 angegriffen werden. (Das Österr. Sanitätswesen **13.** 333—35. 8/8.) PROSKAUER.

Herr, *Das Pasteurisieren des Rahms als Schutz gegen die Verbreitung der Tuberkulose durch Butter.* Die Gefahr der etwaigen Verbreitung von Tuberkulose

durch den Genuſs tuberkelbacillenhaltiger Butter ist durch das Pasteurisieren des Rahms zu beseitigen. Letzteres hat keinen nachteiligen Einfluſs auf die Qualität der Butter, wenn es bei 75—90° geschieht. Es scheint sogar, daſs mit der Höhe der Pasteurisierungstemperatur die Güte der Butter zunimmt. Der Kochgeschmack des Rahms geht nicht in die Butter über. Ein 5 Sekunden langes Pasteurisieren des Rahms bei 85° beseitigt die etwaige Gefahr der tuberkulösen Infektion. Für die Praxis empfiehlt sich ein Pasteurisieren des Rahms bei 85° mit einer Dauer von 2 Minuten. Dafür ist die Verwendung von Pasteurisierapparaten mit sogen. gezwungener Rahmführung Bedingung. (Z. Hyg. **38**. 183—97. 27/8. Hyg. Inst. Breslau.)

Proskauer.

F. Herr und M. Beninde, *Untersuchungen über das Vorkommen von Tuberkelbacillen in der Butter.* Unter 45 Butterbezugsquellen lieferten 11,1%, bezw. 15,5% tuberkelbacillenhaltige Butter; eine Butterquelle gab dauernd derartige Butter, während bei anderen der Befund wechselnd war. Für Butteruntерss. ist das Obermüller'sche Verf. zur Herst. des Impfmaterials zu empfehlen. Bei verdächtigen Obduktionsbefunden sind Organübertragungen in die vordere Augenkammer von Kaninchen zu machen oder zugleich subkutane Übertragung auf Meerschweinchen. Die bisher beschriebenen tuberkelbacillenähnlichen Stäbchen machen bei Injektion in die vordere Augenkammer von Kaninchen weder der Iristuberkulose ähnliche Veränderungen, noch sonst krankhafte Erscheinungen. Der histologische Befund genügt nicht zur Stellung der Diagnose Tuberkulose, ebenso ist das färberische Verhalten nicht immer als differentialdiagnostisches Mittel zwischen Tuberkelbacillen und den ihnen ähnlichen Stäbchen zu verwenden. — Vff. konnten bei 15 Butterproben tuberkelbacillenähnliche Stäbchen in Reinkultur erhalten.

Der Molkereibetrieb hat keinen nachweisbaren Einfluſs auf die völlige Ausscheidung der Tuberkelbacillen aus Milch und Milchprodd. Bei infizierter Milch können sich Tuberkelbacillen in der aus ihr gewonnenen Mager-, Buttermilch, Sahne, Butter und im Schlamm finden. Butter u. Zentrifugenschlamm sind am stärksten infektiös. Der nach allen bisherigen Butteruntерss. sich ergebende annähernde Durchschnittswert für die Verseuchung von Butterproduktionsstellen beläuft sich auf 60 von 444 = 13%. (Z. Hyg. **38**. 152—82. 27/8. Hyg. Inst. Breslau.)

Proskauer.

Medizinische Chemie.

E. Debuchy, *Über Katgut.* An Stelle von Katgut und Seide hat man in neuerer Zeit in England die *Viskose* für chirurgische Zwecke zu setzen gesucht. Viskose ist das „Sulfocarbonat der Cellulose"; sie hat zwar groſse Vorteile, dennoch aber vermochte sie noch nicht, das Katgut zu verdrängen. Vf. schildert die Art u. Weise der Katgutpräparation, insbesondere dessen Sterilisierung, die man sowohl durch Hitze, als auch durch antiseptisch wirkende Stoffe herbeizuführen sucht. Vf. empfiehlt, die Katgutseiten mittels CS_2 zu entfetten, dann in eine 2%ige Lsg. von Höllenstein 5 Tage lang einzulegen u. nach dieser Zeit mit sterilisierter Kochsalzlsg. zu waschen. Schlieſslich werden sie noch mit sterilisiertem W. abgespült und im Autoklaven während einer Woche täglich eine Stunde lang bei 80° C. gehalten oder anstatt dieser Behandlung 2 Tage lang in einer 25%igen alkoh. Zimmtöllsg. aufbewahrt; man wäscht sie im letzteren Falle noch mit A. aus. Die Konservierung des Katguts geschieht durch Carbolöl, absol. A. und dergl. (J. Pharm. Chim. [6] **14**. 151—62. 15/8.)

Proskauer.

Robert Koch, *Die Bekämpfung der Tuberkulose unter Berücksichtigung der Erfahrungen, welche bei der erfolgreichen Bekämpfung anderer Infektionskrankheiten*

gemacht sind. In Gemeinschaft mit SCHÜTZ ausgeführte Unterss. zeigten, daß Rinder sich in hohem Maße empfänglich für die Infektion mit dem Bacillus der Rindertuberkulose erwiesen, aber unempfänglich gegen den Bacillus der Menschentuberkulose blieben; es war dabei gleichgültig, ob man die Infektion von der Haut aus oder per os einleitete. Wie die Rinder verhielten sich Schweine, Esel, Schafe und Ziegen. Daraus folgert Vf., daß die menschliche Tuberkulose von der Rindertuberkulose verschieden ist, u. daß die erstere auf das Rind nicht übertragen werden kann. Ob der Mensch für die Rindertuberkulose empfänglich ist, läßt sich direkt nicht beantworten. Auf indirektem Wege kann man aber die Frage schon jetzt entscheiden. Bekanntlich enthält die Milch und Butter sehr oft und in nicht unbeträchtlicher Menge die Bacillen der Perlsucht im lebenden Zustande. Wenn die Perlsucht für den Menschen infektiös wäre, dann müssen unter der Bevölkerung der großen Städte, namentlich unter Kindern sehr viele Fälle von Tuberkulose vorkommen, die auf den Genuß von tuberkelbacillenhaltigen Nahrungsmitteln zurückzuführen sind. Aber in Wirklichkeit ist dies nicht der Fall. Eine durch Nahrungsmittel entstandene Tuberkulose kann man nur dann annehmen, wenn der Darm zuerst erkrankt. Dieser Befund ist außerordentlich selten. Die Gefahr der Infektion des Menschen durch Rindertuberkulose ist also, wenn sie bestehen sollte, ebenfalls eine sehr geringe. Den Umfang der Infektion durch Milch, Butter und Fleisch von perlsüchtigen Tieren schätzt Vf. kaum größer, als denjenigen durch Vererbung, und hält derselbe es deswegen für nicht geboten, irgend welche Maßregeln dagegen zu ergreifen.

Die Maßregeln zur Bekämpfung der Tuberkulose, die zu ergreifen sind, erstrecken sich auf Verbesserung der Wohnungsverhältnisse bei der ärmeren Bevölkerung, Unterbringen der Kranken in Spezialkrankenhäuser, Einführung der Anzeigepflicht, Desinfektion und dergl. mehr. (Dtsch. med. Wchschr. 27. Nr. 33. Sep. v. Vf. Vortrag geh. auf dem Tuberkulosekongr. London.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

O. Bütschli, *Untersuchungen über die Mikrostruktur künstlicher und natürlicher Kieselsäuregallerten.* Im Anschluß an Unterss. über Tabaschir u. künstliche Kieselsäuregallerten werden Beobachtungen über die Mikrostruktur des Hydrophans von Hubertusburg, des Halbopals von Telkebánya und des Edelopals mitgeteilt. Hiernach zeigt der Hydrophan bei Unters. mit starken Vergrößerungen den feinwabigen Bau durch die ganze Substanz sehr deutlich. Das Wabenwerk gruppiert sich gleichzeitig auch zu sphärolithischen Gebilden. Er dürfte eine wenig veränderte Kieselgallerte darstellen und unter allen mineralischen Kieselsäuren dem Tabaschir u. dem künstlich hergestellten Kieselgel am nächsten stehen. W. nimmt er weniger auf als der Tabaschir. — Der Halbopal läßt in seiner ganzen M. sphärolithische Kügelchenzus. erkennen, die größeren Kügelchen messen 4—6 μ. Die Kügelchen in sich sind ebenfalls feinwabig gebaut und zeigen eine konzentrische bis schalige Anordnung ihres Wabenwerkes. — Der Edelopal von Vörösagas zeigte sich bei starker Vergrößerung aus ca. 1,7 μ messenden Kügelchen zusammengesetzt, die dicht u. regelmäßig in eine spärliche, schwächer brechende Zwischensubstanz eingelagert waren. Bei sehr starker (3400-facher) Vergrößerung erweisen sich Kügelchen und Zwischensubstanz als feinwabig strukturiert. Die Zwischenmasse ist von den Kügelchen nicht scharf geschieden, sondern nur der letztere verbindende Teil der allgemein wabig strukturierten Opalsubstanz mit etwas weiteren Hohlräumchen als denen der Kügelchen. (Verh. d. naturh.-med. Ver. zu Heidelberg. N. F. 6. 287—348; N. Jahrb. f. Mineral. 1901. II. 175—76. Ref. BRAUNS.) HAZARD.

V. C. Butzureanu, *Analyse einiger Pyrite.* Vf. hat vier rumänische Pyrite ana-

lysiert: I. von Negulesti [Distr. Neamtz], II. von Paraul Popei [Suceava], III. von Comanesti [Bacau], IV. von Sari [Buzeu]. Die Pyrite zeichnen sich dadurch aus, daſs sie arsenfrei sind, ebenso sind sie goldfrei. Es enthielt:

	I.	II.	III.	IV.
Unlösliches	4,77 %	13,94 %	11,20 %	0,7 %
Mit SiO_2	3,83 „	12,44 „	9,83 „	—
$Al_2Fe_2O_3$	0,53 „	1,30 „	0,87 „	—
CaMgO	0,41 „	0,20 „	0,50 „	—
Lösliches	95,02 „	85,71 „	88,59 „	—
Fe	44,33 „	—	41,81 „	46,29 „
S	50,09 „	—	46,38 „	53,85 „
SiO_2	0,09 „	—	0,27 „	—
CaMgO	0,50 „	—	0,13 „	—

Der lösliche Teil von II. enthielt: 0,45% SiO_2, 0,25% CaMgO, 1,08% Cu_2S, 2,25% ZnS, 81,68% FeS_2. (Annales scientifiques de l'université de Jassy 1. 309—12. März. Jassy.) Woy.

V. C. Butzureanu, *Über ein neues Lager von Gipskrystallen.* In einer kleinen Schlucht in der Nähe von Vadeni, Distrikt Covurlui, hat Vf. sehr schön ausgebildete Gipskrystalle gefunden. Vf. giebt in 15 Figg. die beobachteten Krystallformen nebst Winkelmessungen. (Annales scientifiques de l'université de Jassy 1. 313—18. März. Jassy.) Woy.

P. Jeremejeff, *Die Resultate der Untersuchungen kleiner Diamantkrystalle von Transvaal.* An einigen, 2—3 mm groſsen Diamantkryställchen wurde vermittelst des Mikroskopgoniometers festgestellt die Kombination: $\pm \frac{O}{2}\{\varkappa(111 \cdot 1\bar{1}1)\}$ (vorherrschend), $\pm \frac{64\,O\,\frac{64}{63}}{2}\{\varkappa(64 \cdot 63 \cdot 1 \cdot 64 \cdot \overline{63} \cdot 1)\}$, $\pm \frac{\frac{5}{2}O}{2}\{\varkappa(552 \cdot 5\bar{5}2)\}$, $\pm \frac{\frac{7}{2}O}{2}\{\varkappa(772 \cdot 7\bar{7}2)\}$. Die letzten drei Formen für Diamant neu. (Verh. russ. min. Ges. [2] **36**. 34 Seiten; N. Jahrb. f. Mineral. **1901**. II. 169. Ref. Doss.) Hazard.

J. Samojloff, *Turjit und die ihn begleitenden Mineralien aus der Uspenskijgrube im südlichen Ural.* Chemische Zus. dreier Proben:

Fe_2O_3	Mn_2O_3	H_2O	Summe	W.-Abgabe bei 110°.
90,1	3,8	6,0	99,9	3,2
91,6	3,8	4,3	99,7	2,5
91,0	2,8	5,25	99,05	1,8.

Das Erz überzieht teils den Limonit in dünnen Krusten, dabei von demselben nicht scharf geschieden, teils tritt es als mächtige M. auf und geht dann allmählich in Siderit oder Limonit über. Der Mn-Gehalt wird nicht auf eine zufällige Verunreinigung zurückgeführt, sondern als Beimischung des Hydrats $2Mn_2O_3 \cdot H_2O$ betrachtet. Beim Erhitzen kein Zerknistern. D. 4,63 (bei 12° C.). Die verschiedenen in der Litteratur verzeichneten DD. des Turjits beruhen wahrscheinlich darauf, daſs zwei verschiedene Hydrate der Zus. $2Fe_2O_3 \cdot H_2O$ existieren, man würde dann *Turjit* (Hermann) das Hydrat mit D. 3,5, *Hydrohämatit* (Breithaupt) das mit D. 4,5 nennen. Das Erz der Uspenskijgruben würde dem letzteren zugehören. Einschlüsse in dem Erz bilden: Porphyrartig zerstreute Albite, Pseudomorphosen von Goethit nach Pyrit, Quarz, Eisenglimmer, Kiesanflüge, Kupferkies, Pseudomorphosen von Eisenoxydhydrat nach Siderit, Baryt. (Bull. Soc. Natur. Moscou **1899**. 142—56; N. Jahrb. f. Mineral. **1901**. II. 177—78. Ref. Doss.) Hazard.

W. Tarassenko, *Materialien zur Beurteilung des chemischen Baues der Kalknatronplagioklase.* Vf. gewinnt aus der Litteratur die Überzeugung, daſs man im Grunde genommen mit gleichem Rechte den Zusammenhang bei den Ca-Na-Plagioklasen nach der Tschermak'schen Theorie wie durch die Annahme der Existenz von Plagioklasen genau bestimmter Zus. erklären könne, bei weiteren Unterss. sei vor allen die Frage zu berücksichtigen: krystallisieren aus verschiedenen Magmen Plagioklase bestimmter Zus., oder bildet sich eine ununterbrochene Reihe von Plagioklasgliedern in bestimmten Grenzen für jeden speziellen Fall. Ferner sind möglichst genaue und systematische chemische und optische Unterss. von aus magmatisch ungleichartigen Gesteinen stammenden authogenen Plagioklasen erforderlich, welche für jeden Fundort nach der D. in verschiedene Portionen zu teilen sind. Schlieſslich lassen sich aus der partiellen Zers. und Analyse des zersetzten und unzersetzten Teiles wertvolle Resultate erwarten. Vf.'s Unterss. galten den Plagioklasen der Gabbronoritsyenitformation des Gouvernements Kiew und Wolhynien, und zwar solchen vom Dorf Selischtsche und solchen vom Flecken Gorodischtsche, weil da die Plagioklase unter ganz entgegengesetzten Bedingungen zur Ausscheidung gelangten: 1. *Labrador* von Selischtsche. Der Labradorit von Waskowitschi besteht fast ausschlieſslich aus sehr reinem Labrador, dessen Individuen bis 6 cm Gröſse erreichen. Sorgfältigst in bezug auf Reinheit geprüftes Material wurde nach der D. in sechs Portionen geteilt, von denen vier in zur Analyse hinreichender Menge ausfielen. Die Analysen wurden mit extra gereinigten Reagenzien durchgeführt und auf Spaltblättchen zuvor die Auslöschungsschiefen auf P und M bei jeder Portion zu wiederholten Malen gemessen. Die Analysen ergaben, daſs trotz der abweichenden D. die chemische Zus. aller Portionen übereinstimmt, indem die Differenzen innerhalb der möglichen Fehlergrenzen liegen, während nach der Tschermak'schen Theorie die Abweichungen weit erheblichere sein müſsten. Ebenso auffallend ist, daſs trotz der gleichen chemischen Zus. die Auslöschungsschiefen in ziemlich weiten Grenzen schwanken. Bemerkenswert ist ferner die Thatsache, daſs sich bei den verschiedenen Proben eine ziemlich bedeutende, aber stets gleiche Menge von Kalisilikat (ca. 6,52 %) vorfindet, würde dieselbe durch Orthoklasbeimischung bedingt, so müſste man erwarten, daſs sie schwankte, und um so gröſser sei, je kleiner die D. des Labradors wäre, was beides nicht der Fall ist. Nach der gebräuchlichen Schreibweise muſs man den Labrador von Selischtsche $Or_1Ab_8An_9$ schreiben, woraus bei Ersatz des Kalisilikats durch Natronsilikat Ab_1An_1 resultiert. Die gefundene mittlere Zus. steht unter 1. — 2. *Labrador* von Gorodischtsche. Hier hat der Labradorit stets Beimengungen (hauptsächlich: Hypersthen und Titaneisen, untergeordnet: Diallag, Biotit, Hornblende, Apatit, Pyrit, Orthoklas, Quarz. Während sich der Labrador von Selischtsche aus einem Magma ausschied, welches fast die gleiche Zus. hatte, wie er selbst, gelangte der von Gorodischtsche aus einem sehr abweichenden Magma (Reichtum an Fe- und Mg-Metasilikat, ferner Orthosilikat und mehr Albitsilikat, als für den Labrador erforderlich) zur Abscheidung. Nach Tschermak muſs man erwarten, daſs sich hier Plagioklase mit sehr wechselndem Ab- und An-Silikat gebildet haben. Die Beschaffung reinen Materials war hier natürlich erheblich schwieriger als bei dem Material von Selischtsche, doch wurden aus 50 g neun verschiedene Portionen mit abweichender D. gewonnen, die Auslöschungsschiefen gemessen und thunlichst sorgfältige Analysen durchgeführt. Sind die Analysenresultate hier naturgemäſs auch nicht so entscheidend wie im ersten Fall, so ergeben sich doch überall erhebliche Abweichungen von den theoretisch ermittelten Mengen. Es können also auch hier nicht verschiedenartige Mischungen von Ab- u. An-Silikat vorliegen. Dem Labrador von Gorodischtsche kommt nach den schwersten, also orthoklasfreiesten Portionen die mittlere Zus. 2. zu und die Formel $Or_1Ab_7An_{12}$ oder $Or_1Ab_9An_{15}$, bezw. Ab_2An_3. Vf. kommt zu der Überzeugung, daſs die Kalknatronplagioklase bestimmte Verbb.

von Albit- und Anorthitsubstanz darstellen, nicht isomorphe oder morphotrope Mischungen repräsentieren. Bezüglich der analytischen Details sei auf das ausführliche Referat im Neuen Jahrbuch verwiesen.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O
1.	55,28	28,27	10,18	5,17	1,10
2.	53,05	29,77	12,08	4,30	0,30.

(Schrift. Kiewer Naturf. Ges. 16. 365–496; N. Jahrb. f. Mineral. 1901. II. 180–89. Ref. Doss.) HAZARD.

P. Zemjatschensky, *Smaragd und Beryll der uralischen Smaragdgruben.* Die 85 Werst nordöstlich von Jekaterinburg gelegenen Smaragdgruben wurden von 1832 an durch den Staat ausgebeutet und lieferten bis 1862 an Smaragd (und Beryll) 2323,49 kg, an Phenakit 82,16 kg, an Chrysoberyll 39,95 kg. Seitdem ist die Ausbeutung durch Privatunternehmer mit wechselndem Erfolg betrieben worden. In der Grube Starskaja fand Vf. die grünen, meist trüben, nicht selten durch gewöhnlichen Beryll ersetzten Smaragde drusenförmig direkt im dunklen Glimmerschiefer oder in Feldspatquarzausscheidungen. Gewöhnlich sind sie zerbrochen, die Bruchstücke durch Feldspat verkittet. Die Smaragde scheinen in einem unbekannten Muttergestein zur B. gelangt u. so älter zu sein als der Glimmerschiefer. Drei Analysen hellfarbiger Smaragde sind unten unter 1.—3., zwei solche von dem umgebenden dunkelbraunen Glimmer unter 4. u. 5. angegeben. Die starken optischen Anomalien werden auf ungleichmäßige Bildungsverhältnisse und auf gebirgsbildenden Druck zurückgeführt.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	BeO	MgO	K_2O	Na_2O	Mn_3O_4	H_2O (bezw. Glühverl.)	Summe
1.	66,65	18,43	Sp.	12,9	—	—	—	—	2,19	100,17
2.	66,96	18,58	—	13,1	—	—	—	—	2,1	100,74
3.	65,95	18,95	Sp.	12,89	—	—	—	—	2,20	99,99
4.	40,20	26,22	13,31	—	6,69	10,44	0,87	Sp.	1,81	99,95
5.	40,12	26,19	13,50	—	6,10	10,23	0,80	—	1,87	98,81

Der farblose oder schwach grünliche Beryll aus den Smaragdgruben zeigt keine so starken optischen Anomalien u. besitzt keine zonale Struktur. (Trav. Soc. Natur. St. Pétersbourg. 29. Livr. 5. 1–19. 1900; N. Jahrb. f. Mineral. 1901. II. 190–91. Ref. Doss.) HAZARD.

Prášil, *Der Erzbergbau und seine Entwickelung.* Kurze Darstellung der Entwickelung des Eisenerzbergbaues. Alte Fe-Erzgewinnung in Egypten, Palästina, Armenien (Chalybischer Stahl); „Tschudenschürfe" im Altai, Ural und taurischen Alpen (verfallene Stolln bis 40 m tief ohne schriftliche Überlieferung. Die Chinesen benützten schon 1000 v. Chr. die Magnetnadel (Fe!). Griechen: Fe-Tagebaue in Arkadien, Lakonien, Böotien etc., später Chalkis und Attika (laurische Bergwerke, mit Pb, Ag, Cu); bereits Gesetz betreffs Stehenlassen von Pfeilern im Grubenbetrieb. Römer: offener Tagebau auf Eisenglanz auf Elba, später durch Eroberungen Eisen aus Mitteleuropa (norisches Eisen). Karl d. Gr. dekretiert Anzeigepflicht für alle Bergwerke. Im 11. Jahrhundert Entwickelung des Bergregals, bald auch eines besonderen Bergrechts. Die Verhüttung geschah im Altertum in einfachen Gruben oder niederen Schachtöfen mit Holzkohle. Im 12. Jahrh. arbeitet der steirische Erzbergbau mit „Stücköfen". Hochöfen erscheinen zuerst im Rheinland im 15. Jahrhundert. Damit entwickelt sich auch der Tiefbau und im Gefolge die Markscheidekunst etc. Der Bergmannsstand gelangt zu Ansehen und Privilegien. Weitere Folge: Entwaldung durch Kohlenbedarf (England). Mitte des 18. Jahrh. erstmalige Verwendung

der Steinkohle zur Eisenverhüttung zu Coalbroogdale (England) Erfindung der Dampfmaschine und Entwickelung der Eisenbahnnetze bringen Berg- und Maschinenbau kombiniert zu sehr hoher Entwickelung, namentlich in England und seit 1871 in Deutschland. An der Spitze der Eisenproduktion steht heute Nordamerika. Günstiger Tagebau am Oberen See, mit Dampfbagger, 25 Tonnen in $2^1/_2$ Minuten abbaubar. (Mitteil. d. nat. Ges. Winterthur **1899**. Heft 2; Geolog. Centr.-Bl. **1**. 515. Ref. WEHRLI.) ETZOLD.

Van Bemmelen, *Zwei neue Fundorte von Raseneisenstein in und unter Moor.* Die von REINDERS entdeckten neuen Fundorte liegen im grofsen Hochmoor von Drenthe und Groningen, der eine bei Sellingen (Westerwolde), der andere nahe bei Valthe (Valther- u. Weerdingermond). Das erstere befindet sich in einer von hohem Sandboden umgebenen Vertiefung auf einer Sandschicht und bedeckt von einer ca. 0,8 m dicken Moorschicht und scheint aus dem im Boden empordringenden W. entstanden zu sein; auch hat sich dort neben amorphem Ferrocarbonat zwischen dem feinen Sande krystallisierter Eisenspat abgesetzt. In dem in knollenförmigen Stücken im Sande vorkommenden Sumpferz wurde auch Ferrosilikat erkannt. Der Raseneisenstein von Valthermond, der in gröfserer Menge ausgeführt wird, besteht hauptsächlich aus humifizierten und mit Eisenoxyd inkrustierten Stengel- und Wurzelresten und ist daher von röhrenförmiger Struktur; Ferrocarbonat ist nicht darin enthalten, wohl aber in der darunter liegenden Schicht, und zwar sowohl amorph als krystallin in sogenanntem „witte Klien". An dieser Lokalität stammt das Fe nicht aus empordringendem Grundwasser, sondern aus von der Oberfläche in die Moorschicht eingedrungenem W. (K. Ak. v. Wet. te Amsterdam versl. d. vergadering d. wis. en nat. afd. v. 29. Dez. **1900**. 406—18; Geolog. Centr.-Bl. **1**. 517. Ref. VAN CALKER.) ETZOLD.

M. Siderenko, *Über die krystallinische Form der in Odessa am 30. Mai (11. Juni) 1899 gefallenen Hagelkörner.* Die deutlich hemimorphen Hagelkörner zeigten ditrigonal-pyramidale Ausbildung (im Sinne GROTH's). Die Flächen waren gewölbt, die Kanten gerundet. Ähnliches wurde von KLOSSOWSKY am Hagel des 30. Mai 1887 in Alexandrija, Gouv. Cherson, beobachtet. (Mém. soc. natur. d. l. Nouv. Russie. [Odessa.] **23**. part. I. 129—31; N. Jahrb. f. Mineral. **1901**. II. 175. Ref. DESS.) HAZARD.

Analytische Chemie.

Carlo Montanari, *Schnelle Bestimmung der Nitrate in Böden.* (Vorläufige Mitteilung.) Vf. verwendet das von GRANDVAL und LAJOUX (C. r. d. l'Acad. des sciences **101**. 62) zur Bestimmung der HNO_3 in der Luft u. im Wasser angegebene Verf., das er folgendermafsen auszuführen empfiehlt: 10 oder 20 g der sorgfältig genommenen Probe werden mit 100 ccm destilliertem W. unter häufigem Schütteln einige Stunden stehen gelassen. 50 ccm der filtrierten Fl. werden alsdann mit 1—2 g gereinigter Tierkohle wiederholt durchgeschüttelt und filtriert, 10 oder 20 ccm des Filtrats auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft und nach der Behandlung mit dem Reagens von GRANDVAL u. LAJOUX (einer Lsg. von 3 g reinem krystallisierten Phenol in 37 g reiner konz. H_2SO_4 in der Kälte) etwas mit W. verd., mit NH_3 übersättigt und auf 100, 250, 500 oder mehr ccm verd. in der Weise, dafs die dabei entstehende Färbung möglichst der einer Vergleichslsg. entspricht, die man dadurch gewinnt, dafs man 10 ccm einer Lsg., die 0,7214 g KNO_3 im l = 0,001 g N in 10 ccm enthält, eindampft und den Trockenrückstand, event. noch nach Behandlung mit Tierkohle, um unter ganz gleichen Bedingungen zu arbeiten, auf 1 l verd. Zum Vergleich der Lösungen kann man jedes beliebige Kolorimeter oder aber auch

einfach zwei gleiche Röhrchen benutzen. Die Berechnung ergiebt sich aus den Gleichungen:

$$\frac{n}{h}\cdot 0{,}001 = \frac{n_1}{h_1}x = \frac{1000}{h}\cdot 0{,}001 = \frac{n_1}{h_1}x,\ \text{bezw.}\ x = \frac{0{,}001\cdot h\cdot n_1}{100\cdot h_1},$$

in denen h die Höhe in mm der Vergleichslsg., h_1 die der zu prüfenden Fl., n die Zahl der ccm der Vergleichslsg., gewöhnlich = 1000 ccm, n_1 die Zahl der ccm bedeutet, auf die die betreffende Lsg. zu verdünnen war. Man findet so den Gehalt der 10 oder 20 ccm der Lsg. an Salpeterstickstoff. (Staz. sperim. agrar. ital. **34.** 690—93. [3/7.] Pisa. Agrik.-chem. Univ.-Lab.) Roth.

Hugo Ditz, *Über die Bestimmung des Chlorats in den elektrolytischen Bleichlaugen und in den Laugen aus den Absorptionsgefäfsen bei der Darstellung des Kaliumchlorats.* Vf. hat die von ihm und Knöpfelmacher (Z. f. angew. Ch. **1899.** 1195; C. **1900.** I. 225) mitgeteilte Methode noch bedeutend vereinfacht. Die zu einer Bestimmung verwendete Laugenmenge soll bei der Unters. von Chloratlaugen ungefähr 0,1 g Chlorat, berechnet als $KClO_3$, enthalten. Soll die Menge des Chlorats in Gemischen von Chlorat und Hypochlorit ermittelt werden, so wird man die zu einer Bestimmung verwendete Laugenmenge so wählen, dafs der Gesamtverbrauch an $^1/_{10}$ n. $Na_2S_2O_3$ 40—50 ccm beträgt. Beträgt das Vol. der angewendeten Laugenmenge 25 ccm oder weniger, so werden 50 ccm konz. Salzsäure verwendet. Bei stärker verd. Laugen mufs die Salzsäuremenge entsprechend gröfser genommen werden, also beispielsweise bei Anwendung von 50 ccm der Chlorat enthaltenden Lauge ca. 100 ccm konz. Salzsäure. — Die zur Verdünnung notwendige Wassermenge ist dann entsprechend auch gröfser zu nehmen. Die abgemessene, Chlorat enthaltende Lauge wird mit 10 ccm einer 10%igen Bromkaliumlösung in die Flasche des App. (Fig. 46) gebracht, und nachdem das Absorptionsgefäfs bis zu $^2/_3$ der Höhe mit 5%ig. Jodkaliumlsg. beschickt worden war, die notwendige Salzsäuremenge (50 ccm) zufliefsen gelassen. Das Absorptionsgefäfs wird mit dem Glasstöpsel verschlossen, und nach 5 Min. langem Stehenlassen werden durch den Tropftrichter 500—600 ccm destilliertem W. u. hierauf ca. 20 ccm der 5%ig. Jodkaliumlösung mit mäfsiger Geschwindigkeit zulaufen gelassen. Es wird kräftig umgeschüttelt, der Inhalt des Absorptionsgefäfses in die Flasche gedrückt, ersteres nachgewaschen der Aufsatz nach sorgfältigem Abspülen durch den Glasstöpsel ersetzt und das ausgeschiedene Jod, mittels $^1/_{10}$ n. $Na_2S_2O_3$ bestimmt. Entspricht nun 1 ccm der Thiosulfatlsg. a g Jod und werden c ccm der Lsg. zur Titration des ausgeschiedenen Jods verbraucht, so ist g $KClO_3$ = 0,1611 a × b, g KCl = 0,0980 a × b. Bei Anwendung des Verf. zur Bestimmung des Chlorats in den Laugen aus den Absorptionsgefäfsen kann die Fl. nach dem Vertreiben des Chlors noch warm in den App. gebracht und die Bestimmung sogleich vorgenommen werden. Der App. ist durch Max Kaehler u. Martini, Berlin W. zu beziehen. (Chem.-Ztg. **25.** 727—28. 28/8. Chem.-technolog. Lab. d. k. k. Techn. Hochschule zu Brünn.) Woy.

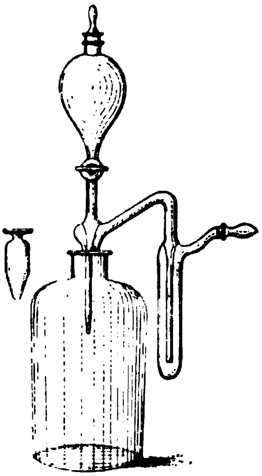


Fig. 46.

Zöpfchen, *Über Verwendung von Goochtiegeln zur Kaliumbestimmung mittels Platinchlorids.* Vf. verwendet seit längerer Zeit mit bestem Erfolge statt Papier-

filter Goochtiegel zur Filtration des Kaliumplatinchlorids und teilt dies mit, da weder im FRESENIUS, noch in PFEIFFER's Handbuch der Kaliindustrie, noch in der offiziellen Zusammenstellung der in der Stafsfurter Kaliindustrie gebräuchlichen Untersuchungsmethoden die Goochtiegelmethode erwähnt wird. (Chem.-Ztg. **25**. 726. 28/8.)

WOY.

Lily Gavit Kollock u. Edgar F. Smith, *Die Anwendung der elektrolytischen Methode auf Uran.* Die Vff. teilen die sehr gut stimmenden Versuchsergebnisse über die elektrolytische Fällung des Urans (Journ. Amer. Chem. Soc. **20**. 279; C. **98**. II. 1216) aus der Lsg. des Acetats, Nitrats, resp. Sulfats mit. Die Badspannung beträgt zwischen 2—5, resp. 16 Volt, $N.D_{100}$. 0,02—0,14, resp. 0,55 Ampère, bei 65—75°. Die Ggw. von Eisen- und Chromsalzen in der Acetatlsg. bewirkt Störungen. Die Methode ist auch geeignet zur Trennung von Ba, Ca, Mg u. Zn. Bei Anwesenheit von Zinksalzen ist durch Bedecken der Schale Verdampfung thunlichst zu vermeiden. Kobalt- und Nickelsalze hinderten die Fällung des Urans. (Journ. Amer. Chem. Soc. **23**. 607—9. 2/9. University of Pennsylvania.)

BÖTTGER.

C. Roscoe Spare u. Edgar F. Smith, *Die elektrolytische Trennung des Quecksilbers vom Kupfer.* Von EMIL GOECKE (Dissertation) ist auf gewisse Fehlerquellen bei der elektrolytischen Trennung des Quecksilbers vom Kupfer bei Ggw. von KCN hingewiesen worden, die namentlich in der Mitfällung des Cu bestehen sollen. Die Vff. teilen die sehr gut stimmenden Ergebnisse von Elektrolysen mit, bei denen Hg/Cu im Verhältnis 1 : 1, 1 : 2,5, 1 : 6,5, 1 : 11 und 3 : 1 standen. Die Versuchsdauer ist bei 65° 3—4 Stunden, die Spannung betrug 1,2—1,9 Volt, die Stromdichte $N.D_{125}$. zwischen 0,01—0,06 Ampère. Einige Trennungen sind mit gleichem Erfolge mit Hg, Cu u. Cd, resp. Hg, Cu, Cd u. Zn durchgeführt worden. Die Vff. stellen Mitteilungen über die Mitfällung von Kohlenstoff, resp. Phosphor aus Phosphaten in Aussicht. (Journ. Amer. Chem. Soc. **23**. 579—82. 2/9. University of Pennsylvania.)

BÖTTGER.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12i. Nr. 123514 vom 28/8. 1900. [7/9. 1901].

Siemens & Halske, Aktiengesellschaft, Berlin, *Apparat zur Verhütung eines Niederschlages von Feuchtigkeit in Ozonapparaten.* Der Feuchtigkeitsgehalt der Luft hat besonders bei Ozonapparaten grofse Bedeutung. Wenn die Ozonapparate kühler gehalten sind, als die Temperatur war, bei welcher die Trocknung der zugeführten Luft stattfand, kann in den App. zur Ozonisierung ein Niederschlagen von Feuchtigkeit eintreten, wodurch Kurzschlufs herbeigeführt wird. Um dies zu vermeiden, ist in dem Ozonapparate eine Platte, bezw. ein Körper aus nichtleitendem Material angeordnet, welcher durch eine Wasserkühlung etwas unter die in dem Ozonapparate herrschende Temperatur gebracht wird, so dafs bei einem zu hohen Feuchtigkeitsgehalte der Luft diese Platte zuerst feucht wird, wodurch zwei mit der Platte verbundene Pole einer Stromquelle in Verb. treten, und dadurch ein Stromkreis mit eingeschalteter Alarmvorrichtung geschlossen wird, wodurch ein hörbares Signal gegeben wird, so dafs man den Ozonapparat zur Vermeidung von Kurzschlufs noch rechtzeitig ausschalten kann.

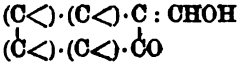
Kl. 12n. Nr. 123222 vom 30/8. 1900. [9/9. 1901].

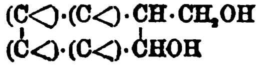
Ambrose George Fell, New-York, *Verfahren zur Gewinnung von Bleioxyd aus Bleiglanz und anderen geschwefelten Bleierzen.* Man erhitzt das betreffende Blei-

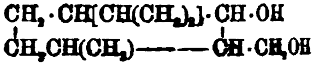
erz zur B. von basischem Bleisulfat mit Bleioxyd unter Luftzutritt, worauf das abgekühlte Reaktionsprod. nachher mit Ätzalkalien gemischt nochmals erhitzt wird. Das entstandene Alkalisulfat wird herausgelöst, die verbleibenden Bleioxyde werden mit h. Lsgg. von Ätzalkalien ausgelaugt u. schliefslich die so erhaltenen bleioxydhaltigen Alkalilsgg. in h. Zustande mit metallischem Blei, vorteilhaft schwammigem Blei, in Berührung gebracht, um den Gesamtbleioxydgehalt derselben zu auskrystallisierbarem Bleimonooxyd zu reduzieren und die Verwendbarkeit der Ätzalkalilsg. als Lösungsmittel dauernd zu sichern. Ohne Anwendung von metallischem Blei würde nämlich die Ätznatronlsg. mit guten Ergebnissen nur vier- bis fünfmal als Lösungsmittel der Oxyde angewendet werden können, folglich ihr Lösungsvermögen verlieren, weil die Lsg. allmählich mit an Sauerstoff reicheren Oxyden, wie Peroxyd u. Mennige, übersättigt würde. Diese höheren Oxyde würden beim Erkalten der Lsg. nur in geringem Grade niedergeschlagen werden und ihre Ggw. in erheblicher Menge würde die Lsg. des Monooxyds verhindern, d. h. die Ätzalkalilsg. würde als Lösungsmittel für das Bleioxyd im vorliegenden Verf. nicht mehr verwendbar sein.

Kl. 12o. Nr. 123909 vom 22/5. 1900. [11/9. 1901].

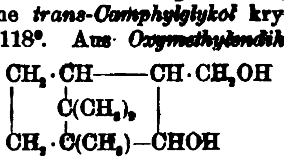
Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning, Höchst a./M. *Verfahren zur Darstellung cyklischer Alkohole.* *Oxymethylenketone* vom Typus I. gehen beim Behandeln mit Natrium in alkoh. oder amylalkoh. Lsg. in zweiwertige cyklische Alkohole *(Terpenglykole)* (II.) über. So liefert *Oxymethylenmenthon* bei der Behandlung der alkoh. Lsg. mit Natrium *Menthylglykol* (III.), das nach dem Behandeln mit

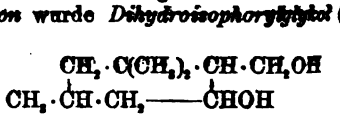
I.


II.


III.


Wasserdampf krystallinisch erstarrt. Das Prod. besteht aus einem Gemisch von *cis-Menthylglykol* und *trans-Menthylglykol*, letzteres bleibt beim Behandeln mit Ä. als farbloses Krystallpulver zurück. Durch Abdampfen der äther. Lsg. und wiederholtes Aufnehmen mit Ä., gewinnt man das aus h. Lg. in glänzenden Prismen krystallisierende cis-Menthylglykol, F. 76—78°, Kp_{16}. 164—167°. Das trans-Menthylglykol krystallisiert aus h. Bzl. in glänzenden Blättchen, F. 103—104°. Aus *Oxymethylencampher* entsteht in analoger Weise *Camphylglykol* (IV.), Kp_{20}. 174—176°, frisch destilliert eine durchscheinende, geruchlose, campherartige M., die beim Aufbewahren allmählich undurchsichtig weifs wird. Das Prod. kann durch Lösungsmittel nicht in cis- und trans-Verb. zerlegt werden; das bei der Darst. von Dehydrocamphylcarbinol gewonnene *trans-Camphylglykol* krystallisiert aus h. Bzl. in glänzenden Blättchen, F. 117—118°. Aus *Oxymethylendihydroisophoron* wurde *Dihydroisophorylglykol* (V.)

IV.


V.


dargestellt; die trans-Verb. bildet farblose Blätter, F. 103°; die cis-Verb. besteht aus einer farblosen Krystallmasse, Kp_{17}. 170°.

Die zweiwertigen cyklischen Alkohole sollen als Vorprodd. für die Darst. von Riechstoffen Verwendung finden.

Kl. 12p. Nr. 123748 vom 30/1. 1900. [10/9. 1901].
(Zus.-Pat. zu Nr. 91370 vom 18/12. 95.; früheres Zus.-Pat. 118352;
vergl. C. **1901**. I. 652.)

Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Herstellung von Chinin- und Cinchonidinkohlensäureestern.* Statt die freien Alkaloide, bezw. deren wasserfreie Salze gemäfs den Patenten 91370 (vergl. C. **97**. I. 1141) und 118352 (C. **1901**. I. 652) mit Chlorameisensäureestern zu

behandeln, kann man zur Darst. der *Chinin-* oder *Cinchonidinkohlensäureester* auch von den wasserhaltigen Salzen der Alkaloide ausgehen, wenn man die Chlorameisensäureester bei Ggw. von Pyridin zur Einw. bringt. So entsteht aus dem gewöhnlichen 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden Chininchlorhydrat und Chlorameisensäureäthylester bei Anwesenheit von Pyridin der bekannte *Chininkohlensäureäthylester*, in analoger Weise erhält man aus dem Cinchonidinchlorhydrat, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HCl + H_2O$, den bekannten *Cinchonidinkohlensäureäthylester*.

Kl. 22a. Nr. 123610 vom 1/6. 98. [30/8. 1901].
(Zus.-Pat. zu Nr. 121427 vom 13/3. 98.; vgl. C. 1901. I. 1396.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung sekundärer Disazofarbstoffe aus Nitro-p-amidophenolsulfosäure.* Neue, den Farbstoffen des Hauptpatents sehr nahestehende, sekundäre schwarze Disazofarbstoffe, deren Nüancen aber fast durchweg sehr stark nach Grün, bezw. Tiefschwarz hin verschoben sind, werden erhalten, wenn man in dem Verf. des Hauptpatents die danach verwendete 2-Amido-6-nitrophenol-4-sulfosäure (Nitroamidosäure I) durch die isomere *4-Amido-6-nitrophenol-2-sulfosäure* (Nitroamidosäure II.) ersetzt. Zur Darst. dieser Nitroamidophenolsulfosäure wird *p-Amidophenol-o-sulfosäure* unter Rühren in Schwefelsäure von 66° B. bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen. Nach erfolgter Lsg. wird auf —5° abgekühlt u. ein abgekühltes Gemisch aus gleichen Teilen Salpetersäure von 40° Bé. und Schwefelsäuremonohydrat eintropfen gelassen, so dafs die Temperatur stets unter 0° bleibt. Nach erfolgtem Eintropfen wird das Nitrierungsgemisch auf Eis gegossen, die ausgeschiedene Nitrosäure mit k. W. gut gewaschen, geprefst und getrocknet. Die so erhaltene Nitroamidosäure ist fast unl. in A. und in k. W., etwas leichter l. in sd. W. und krystallisiert aus der rotgefärbten Lsg. in Form von glänzenden, blafs rötlichbraun gefärbten Nädelchen. Sie bildet ein Mono- und ein Dinatriumsalz; das erstere löst sich mit rötlichgelber Farbe in W., das letztere ist in W. äufserst ll. mit tief blutroter Farbe. Aus beiden Lsgg. scheidet sich nach Zusatz von Mineralsäuren die freie S. in krystallisierter Form allmählich wieder ab.

Kl. 22a. Nr. 123611 vom 7/7. 98. [3/9. 1901].
(Zus.-Pat. zu Nr. 121427 vom 13/3. 98.; vgl. vorstehend.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung sekundärer Disazofarbstoffe aus Nitro-o-amidophenolsulfosäure.* Den Farbstoffen des Hauptpatents u. des vorst. I. Zus.-Patents sehr ähnliche Farbstoffe werden erhalten, wenn man in dem Verf. des Hauptpatents die danach verwendete 2-Amido-6-nitrophenol-4-sulfosäure durch die isomere *2-Amido-4-nitrophenol-6-sulfosäure* ersetzt. Zur Darst. dieser neuen Amidonitrophenolsulfosäure (Amidonitrosäure III) dient die von Post (Ber. Dtsch. chem. Ges. 7. 1323) durch Behandeln von Phenol-2,4-disulfosäure mit Salpetersäure dargestellte Dinitrophenolsulfosäure, welche auch in der Patentschrift 27271 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 17. R. 221) erwähnt ist, und welche auch entsteht, wenn man p-Nitrophenol-o-sulfosäure weiter nitriert. Dieselbe wurde als verschieden von der in der Patentschrift 121427 beschriebenen Dinitrosäure erkannt und hat die Konstitution $(OH)^1 \cdot (NO_2)_2^{4,6} (SO_3H)^2$.

Läfst man nun auf das Dikaliumsalz dieser S. Schwefelalkalien bei nicht zu hoher Temperatur einwirken, so bildet sich das rot gefärbte Salz der neuen Nitroamidophenolsulfosäure. Die aus diesem Salz mittels verd. Mineralsäure abgeschiedene Nitroamidophenolsulfosäure krystallisiert aus h. wss. Lsg. in schönen, fast farblosen Krystallen, welche 1 Mol. W. enthalten. Beim Erhitzen findet gegen 285° unter Verpuffen Zers. statt. Das Monokaliumsalz ist in h. W. mit rötlich gelber Farbe ll.; beim Erkalten scheidet es sich in prächtigen zinnoberroten, lebhaft glänzenden Nadeln aus. Das Dikaliumsalz ist in W. ll., und zwar mit roter Farbe; auf Alkoholzusatz scheidet es sich als bläulich rotes Krystallpulver ab. Chlorbarium fällt das schwerl. Bariumsalz aus.

Kl. 22b. Nr. 123 077 vom 16/11. 1900. [7/9. 1901].
(Zus.-Pat. zu Nr. 122352 vom 26/7. 1900; vergl. S. 251.)

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Farbstoffe der Phtaleïnreihe.* An Stelle der im Hauptpatent angeführten Polyhydroxylkörper der Benzolreihe läſst sich auch die *β*-Resorcylsäure mit den substituierten Amidooxybenzoylbenzoësäuren zu beizenfärbenden Farbstoffen kondensieren. Diese Neuerung hat den besonderen Erfolg, daſs die Nüancen der Farbstoffe wesentlich röter werden.

Kl. 22a. Nr. 123612 vom 13/7. 99. [7/9. 1901].

Dahl & Co., Barmen, *Verfahren zur Darstellung eines braunen, schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffs.* Der neue Farbstoff wird erhalten, wenn man gleiche Moleküle *p-Amidoacetanilid* u. *Phenol* mit etwa der doppelten Menge Schwefel auf 200—250° erhitzt. Vor den aus den einzelnen Gemengteilen für sich bisher erhaltenen Farbstoffen zeichnet sich der neue Farbstoff durch kräftigeres Färbevermögen, bezw. durch die schönere Farbe etc. aus.

Kl. 22a. Nr. 123694 vom 4/9. 1900. [7/9. 1901].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direkt färbenden schwarzen Schwefelfarbstoffen.* Ungebeizte Baumwolle direkt färbende, schwarze, bezw. grünschwarze, durch Kupfern tiefschwarz werdende Schwefelfarbstoffe werden erhalten, wenn man die *Chlornitrophenolsulfosäure*, $C_6H_2\cdot(OH)^1(NO_2)^2(SO_3H)^4\cdot Cl^6$, oder das *Dichlornitrophenol*, $C_6H_2\cdot(OH)^1\cdot Cl^2\cdot(NO_2)^4\cdot Cl^6$, welche entstehen, wenn die durch Chlorieren der *p-Phenolsulfosäure* erhaltenen *Mono-*, bezw. *Dichlorphenolsulfosäuren* in wss. Lsg. mit Salpetersäure behandelt werden, mit Schwefel und Schwefelalkalien schmilzt.

Kl. 22a. Nr. 123922 vom 12/10. 1900. [9/9. 1901].

Chemische Fabrik vormals Sandoz, Basel, *Verfahren zur Darstellung substantiver schwefelhaltiger Farbstoffe aus p-Oxyphenyl-α_1-α_2-nitronaphtylaminderivaten.* Phenylnaphtylaminderivate sind bisher an Stelle der so sehr gebräuchlichen Diphenylaminderivate zur Darst. von Schwefelfarbstoffen nicht verwendet worden, vermutlich, weil eine bequeme Methode zu ihrer Darst. fehlte. Es wurde nun gefunden, daſs in dem leicht zugänglichen α_1-α_2-*Chlornitronaphtalin*, seinen Nitro- und Sulfoderivaten das Chloratom sich leicht durch Alphylamidoreste ersetzen läſst, wobei in glatter Umsetzung *Alphyl-α_1-α_2-nitronaphtylaminderivate* entstehen. Zur Überführung in Schwefelfarbstoffe besonders geeignete derartige Alphyl-α-naphtylaminverbb. werden erhalten durch Wechselwirkung von α_1-α_2-*Chlornitronaphtalin*, α_1-α_2-α_3- und α_1-α_2-α_4-*Chlordinitronaphtalin*, sowie α_1-α_2-β_3- u. α_1-α_2-β_4-*Chlornitronaphtalinsulfosäure* einerseits u. *p-Amidophenol*, sowie *p-Amidophenol-o-sulfosäure* ($NH_2 : OH : SO_3H = 1 : 4 : 3$) andererseits.

Die Kondensation der Chlornitro- u. der zwei Chlordinitronaphtaline wird zweckmäſsig in alkoh. Lsg. ausgeführt, indem man molekulare Mengen der Komponenten bei Ggw. schwach alkal. wirkender Salze, wie Natriumacetat, am Rückfluſskühler kocht, oder, um die Rk. zu beschleunigen, unter Druck auf 120—140° erhitzt, bis das Chlornaphtalin verschwunden ist.

Die neuen *p-Oxyphenyl-α_1-α_2-nitronaphtylaminderivate* liefern bei der Einw. von Schwefel und Schwefelalkali oder Alkalipolysulfiden neue, sehr wertvolle Farbstoffe, die, wenn man von unsulfierten Nitrooxyderivaten ausgegangen ist, ungebeizte Baumwolle direkt tiefschwarz färben, sofern man dagegen sulfierte Oxynitroverbb. verwendet hat, direkt mehr grünlichschwarze, durch nachfolgende Oxydation auf der Faser in rein Blau, Blau- oder Tiefschwarz überführbare Färbungen erzeugen. Sowohl die direkten als auch die durch Nachoxydation auf der Faser erzielten Nüancen zeichnen sich durch eine vorzügliche Echtheit gegen Wäsche, S., Alkali u. Licht aus.

Von den Ausgangsmaterialien der Farbstoffe beschreibt die Patentschrift die

Darst. des *p-Oxyphenyl-α_2-α_4-dinitro-α_1-naphtylamins* und der *p-Oxyphenyl-α_2-nitro-α_1-naphtylamin-β_3-sulfosäure*, ersteres aus α_1-α_2-α_4-Chlordinitronaphtalin u. p-Amidophenol, letztere aus α_1-α_2-β_3-Chlornitronaphtalinsulfosäure (bezw. deren Natriumnsalz) und p-Amidophenol. Ersteres löst sich, wie das Mono- und sein isomeres Dinitroderivat, leicht in k. verd. Natronlauge mit anfänglich branroter Farbe, die aber durch Luftoxydation allmählich in Violettbraun übergeht. Aus frisch bereiteten Alkalilsgg. erhält man durch Säurefällung braunrote Nädelchen, die in W. unl., in Bzl. nur schwer, in A., Ä., Aceton und Eg. dagegen sll. sind.

Letztere ist in W. sll., auch in A. zll. und scheidet sich aus konz. h. alkoh. Lsgg. als krystallinisches, braungelbes Pulver aus. In konz. H_2SO_4 löst sie sich mit braunvioletter Farbe, die beim Erhitzen mehr in Violett übergeht. Die braungelben wss. Lsgg. werden durch kohlensaure und kaustische Alkalien braunrot gefärbt. Die aus *p-Amidophenol-o-sulfosäure* in analoger Weise erhältliche *p-Oxy-o-sulfophenyl-α_2-nitro-α_1-naphtylamin-β_3-*, bezw. *β_4-sulfosäure* ist so wasserl., daſs sie nur unvollständig ausgesalzen werden kann. Zur Schwefelschmelze werden deshalb zweckmäſsiger direkt die von Kalk befreiten, konz. Bildungslsgg. dieser SS. verwendet. Die bei der Kondensation von α_1-α_2-α_3- und α_1-α_2-α_4-Chlordinitronaphtalin mit p-Amidophenolsulfosäure entstehenden *p-Oxy-o-sulfophenyl-α_2-α_3-* und *α_2-α_4-dinitro-α_1-naphtylamine*, die durch Ansäuern, vollständiger noch bei Zusatz von Kochsalz, ausgeschieden werden, sind in W. ll. mit braungelber Farbe, schwerer dagegen l. in A. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich mit gelbbrauner Farbe. Soda u. Natron färben die wss. Lsgg. braunrot.

Die aus den neuen Ausgangsmaterialien erhaltenen Schwefelfarbstoffe färben Baumwolle dunkelblau-tiefschwarz.

Kl. 22e. Nr. 123695 vom 9/9. 1900. [11/9. 1901].

H. Erdmann, Halle a. S., *Verfahren zur Darstellung von Indigo.* Wendet man das von Miller u. Ploechl'sche Verf. zur Darst. von Nitrilen (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 2021) auf die Orthocarbonsäure des Anilins an, so erhält man ein *Anthranilidoacetonitril.* Dieser neue Körper schmilzt bei 180° und bildet sich glatt, wenn man die Komponenten: Anthranilsäure, Blausäure u. Formaldehyd unter möglichstem Ausschluſs von W. und bei Ggw. von Kaliumacetat als Kondensationsmittel zusammenbringt; praktisch werden diese Bedingungen am einfachsten erfüllt, indem man äquimolekulare Mengen von Anthranilsäure, Cyankaliumpulver, Eisessig und Formaldehyd mit einander mischt. Dieses Anthranilidoacetonitril läſst sich nun durch wasserentziehende und oxydierende Mittel in Indigo überführen. Dabei hat sich herausgestellt, daſs das Anthranilidoacetonitril zwei reaktionsfähige Wasserstoffatome enthält, von denen das eine durch Metalle, das andere durch Säurereste ersetzbar ist. Soll eine glatte und technisch lohnende Umwandlung in Indigo erzielt werden, so müssen diese beiden Wasserstoffatome durch ein Alkyl u. einen Säurerest ersetzt werden, bevor man die Kondensation einleitet. Zu dem Ende führt man das Anthranilidoacetonitril durch Behandeln mit Methylsulfat und Methylalkohol in den *Anthranilidoacetonitrilmethylester* (F. 106,5°) u. diesen mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in den *Acetanthranilidoacetonitrilmethylester* (farblose Nadeln, F. 83°) über, löst diesen in geschmolzenem Naphtalin u. erhitzt unter gutem Umrühren die Schmelze mit Ätzkali längere Zeit von 150° bis auf 170°. Darauf gieſst man das bei 100° noch flüssige Naphtalin von der erstarrten dunklen Schmelze ab, behandelt letztere mit Wasserdampf, saugt durch die entstandene gelbliche Lsg. Luft, bis sich aller Farbstoff abgeschieden hat, erhitzt nochmals nahe zum Kochen und säuert mit Salzsäure an, wobei der Indigo sich in leicht filtrierbarer, krystallinischer Form zu Boden setzt; derselbe kann durch Extraktion mit A. gereinigt werden. An Stelle des vorgenannten Methylesters kann man in gleicher Weise auch den *Acetylanthranilidoacetonitriläthylester* der Naphtalinkalischmelze mit gleichem Effekt unterwerfen; derselbe ist ein langsam erstarrendes Öl und wird in gleicher Weise wie der Methyl-

ester aus dem *Anthranilidoacetonitrilläthylester* (farblose Krystalle, F. 80°) durch Acetylierung erhalten. Letzteren erhält man durch Behandeln des Silbersalzes des Anthranilidoacetonitrils mit Jodäthyl oder durch Behandeln des Anthranilidoacetonitrils selbst mit Äthylsulfat anstatt, wie vorstehend, mit Methylsulfat. An Stelle des Essigsäureanhydrids können andere organische Säureanhydride verwendet werden. Ebenso kann die Einführung des Säurerestes durch Acetylchlorid und andere organische Säurechloride namentlich dann leicht bewirkt werden, wenn man zur Bindung der entstehenden Salzsäure dem Reaktionsgemisch Pyridin oder andere organische Basen zusetzt.

Kl. 23a. Nr. 122290 vom 29/5. 98. [17/7. 1901].

Ernst u. Hugo Erdmann, Halle a. S., *Darstellung synthetischer Blumengerüche unter Verwendung von Anthranilsäuremethylester.* Der *Anthranilsäuremethylester*, F. 23,5—24°, bildet einen charakteristischen Bestandteil des *Orangenblütenöls (Neroliöls)*, sowie des *Pommeranzenöls* und der Riechstoffe der *Jasminblüte*. Ähnlich wie durch den Zusatz von Moschus wird auch durch Zusatz von Anthranilsäuremethylester zu anderen Riechstoffen deren Geruch anhaftender, auch verfliegt letzterer dann weniger schnell. So wird durch Vermischen von Anthranilmethylester mit *Limonen* eine Mischung von an Bergamotteöl erinnerndem Geruch erhalten. Giebt man noch *Linalool*, *Linalylacetat*, *Rhodinolformiat (Geraniolformiat)* und *Citral* hinzu, so erhält man künstliches Néroliöl. Giebt man zum Anthranilsäuremethylester *Benzylalkohol*, *Essigsäurebenzylester* u. Linalool hinzu, so erhält man künstliches *Jasminöl*. Durch einen Zusatz von Anthranilsäuremethylester zu *Nitrobenzol* wird dessen scharfer Geruch außerordentlich verfeinert, wodurch man ein wertvolles *Seifenparfüm* erhält.

Kl. 40b. Nr. 123820 vom 16/3. 1900. [10/9. 1901].
(Zus.-Pat. zu Nr. 82819 vom 18/1. 94.;
vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. R. 885.)

Carl Berg, Evcking, Westf., *Wolfram und Kupfer enthaltende Aluminiumlegierung.* Die Wolframkupferaluminiumlegierung des Hauptpatents kann noch wesentlich verbessert werden, wenn dieser Legierung etwas Zink, in Form von Kupferzink zugesetzt wird. Die Legierung soll nicht weniger als 91—92 °/₀ Aluminium und 2—7 °/₀ Zink enthalten.

Kl. 40b. Nr. 123919 vom 25/9. 1900. [10/9. 1901].

Moses Ekker, Erzsébetfalva, u. **Johann Krajcsics**, Budapest, *Verfahren der Herstellung einer silberfarbigen Metalllegierung.* 600 Gew.-Tle. Nickel, 2000 Gew.-Tle. Kupfer, 400 Gew.-Tle. Zink, 10 Gew.-Tle. pulverisiertes Magnesium, 30 Gew.-Tle. Kadmium, 2 Gew.-Tle. Zinkasche und 1 Tl. Aluminium werden schichtenweise in einen Schmelztiegel eingesetzt und geschmolzen, wobei der Mischung in fl. Zustande 1 Gew.-Tl. Salmiakpulver unter Durchrühren zugeset wird. Die Legierung soll insbesondere zu Blechen und Drähten gewalzt oder gezogen werden, sie oxydiert nicht an der Luft, verliert bei 100° ihren Glanz nicht und ist vollkommen säurebeständig.

Kl. 42l. Nr. 123677 vom 5/9. 1900. [10/9. 1901].

Friedrich de Mare, Brüssel, *Quecksilberrotationsluftpumpe.* Die Quecksilberrotationspumpe soll besonders zum Heben des Quecksilbers bei Quecksilberluftpumpen Verwendung finden. Sie ist im wesentlichen eine Zentrifugalpumpe, welche zu gleicher Zeit das Quecksilberreservoir bildet und auf diese Weise stets betriebsfähig ist, was bei den anderen Rotationspumpen nicht zutrifft, welche stets vor dem Gebrauch mit der zu hebenden Fl. gefüllt werden müssen, um betriebsfähig zu werden. Um dies zu erreichen, kommuniziert das Quecksilberreservoir mit der Flügelradkammer und ist etwas höher angeordnet, um so den Eintritt des Quecksilbers unter Luftabschluß erfolgen zu lassen.

Schluß der Redaktion: den 9. September 1901.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 16. September 1901.

12o. N. 5583. **Trinitrochlorbenzol**, Verfahren zur Darstellung eines —. Dr. R. Nietzki, Basel. 28/3. 1901.

12o. W. 15730. **Ester der Cellulose**, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. Alfred Wohl, Charlottenburg. 24/11. 99.

22d. C. 7905. **Farbstoffe**, Verfahren zur Darstellung echter substantiver schwefelhaltiger —; Zus. zum Pat. 120560. The Clayton Aniline Co., Limd., Clayton-Manchester. 26/11. 98.

49f. B. 27135. **Stahl**, Verfahren zum Härten von Werkzeugen aus Chrom-, Wolfram- bezw. Molybdän haltigem —. Leopold Basser, Wien. 12/6. 1900.

55a. K. 19514. **Papierstoff**, Verfahren zur Gewinnung reinen — aus Altpapier. Betty Knopf, geb. Fuchshuber, Hamburg-Eimsbüttel. 27/4. 1900.

57b. A. 7733. **Sensibilisieren**, Verfahren zum — von Halogensilberschichten für mehrere Strahlengattungen. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin. 7/2. 1901.

19. September 1901.

12o. F. 13127. **Nitroamidoanthrachinonderivate**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Anm. F. 13080. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 18/7. 1900.

12q. B. 28047. **Bromderivate der Antracenreihe**, Verfahren zur Darstellung von —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 14/11. 1900.

12q. B. 28575. **Nitrokörper**, Verfahren zur Reduktion aromatischer —. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim. 7/2. 1901.

22b. F. 13232. **Farbstoffe der Naphtalinreihe**, Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 25/8. 1900.

39b. F. 13073. **Celluloidartige Massen**, Verfahren zur Herstellung —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 29/6. 1900.

Anzeigen.

Alleinige Inseraten-Annahme bei **Rudolf Mosse** Annoncen-Expedition für sämtliche Zeitungen Deutschlands u. d. Auslandes.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite Petitzeile 25 Pfennige.

Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Hamburg, Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Carlstr. 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.
Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.
Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

R. FRIEDLAENDER & SOHN in BERLIN NW.

Vor Kurzem erschien in unserem Verlage:

Ferd. Tiemann,

Ueber die drei Lemongrasölaldehyde des Herrn W. Stiehl.

50 Seiten in 8. — Preis 1 Mark.

Geschichte und Systematik der Indigo-Synthesen
mit specieller Berücksichtigung der einschlägigen Patentliteratur.

Von

Arnold Reissert.

27 Seiten gr. 8. — Preis 1 Mark.

Die **Fabrikate** der **W. Haldenwanger**
Sanitäts-Porzellan-Manufaktur

Abdampfschalen, Schmelztiegel, Kasserollen, Mörser etc. etc.
sind durch sämmtliche Handlungen chemisch-pharmaceutischer Apparate
zu **beziehen.**

Chemiker

sucht sich an einem Unternehmen (möglichst Schmiermittelbranche) zu betheiligen. In Wien steht leere Fabrik zur Verfügung, wo eventuell Filiale errichtet werden kann. Anträge unter: „W. P. 4060" an Rudolf Mosse, Wien, I., Seilerstätte 2.

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente
von
W. Preyer.
104 Seiten gross-8., mit 1 lithogr. Tafel.
Preis 4 *M*.

Essigsäure-Fabriken
baut
J. L. C. ECKELT, Berlin N. 20,
Prinzen-Allee 83.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. f. den redaktionellen Theil: Prof. Arendt in Leipzig. — Verantw. für den Inseratentheil: J. Leschinski, Berlin.